



Universidade de Aveiro
Ano 2015/2016

Departamento de Química

Lisete Maria Garrido
Moutinho

Desenvolvimento de materiais de cortiça para contacto
com alimentos



**Universidade de
Aveiro**
Ano 2015/2016

Departamento de Química

**Lisete Maria Garrido
Moutinho**

**Desenvolvimento de materiais de cortiça para
contacto com alimentos**

Tese apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Bioquímica, realizada sob a orientação científica da Doutora Susana Pinto Araújo Silva Estima Martins, Gestora de projetos do Departamento de Inovação da Amorim Cork Composites S.A., e co-orientação do Doutor Armando Jorge Domingues Silvestre, Professor associado com agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

À minha família, pelo incansável apoio.

“É muito melhor lançar-se em busca de conquistas grandiosas, mesmo expondo-se ao fracasso, do que alinhar-se com os pobres de espírito, que nem gozam muito nem sofrem muito, porque vivem numa penumbra cinzenta, onde não conhecem nem vitória, nem derrota.”

Theodore Roosevelt

o júri

presidente

Professora Doutora Rita Maria Pinho Ferreira
professora auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Doutora Susana Pinto Araújo Silva Estima Martins
Gestora de projetos em *Amorim Cork Composites*

Doutora Paula Cristina de Oliveira Rodrigues Pinto
Coordenadora de Investigação Tecnológica em *The Navigator Company*

agradecimentos

Aproveitando o espaço desta secção de agradecimentos, tentarei agradecer devidamente a todas as pessoas que, ao longo do meu percurso académico me ajudaram, direta ou indiretamente, a cumprir os meus objetivos e a completar mais esta etapa da minha formação académica que foi, certamente, apenas o início. Desta forma, deixo apenas algumas palavras, poucas, mas um sentido e profundo sentimento de reconhecido agradecimento.

À *Doutra Susana Silva*, por toda a mestria transmitida ao longo destes meses e por todos os conselhos dados. Acima de tudo, um grande obrigada pela confiança depositada no meu trabalho.

Aos meus colegas de laboratório, *Marta Reinas, Álvaro Batista e Lurdes Libório* que, com a sua experiência e disponibilidade, me ajudaram sempre e partilharam conhecimentos valiosos ao longo destes meses. Obrigada pela amizade, companheirismo e ajuda, fatores muito importantes na realização deste projeto; foram fundamentais para que cada dia fosse encarado com particular motivação. Agradeço ainda a partilha de bons momentos e o estímulo nos momentos de desânimo.

Ao *João*, um agradecimento muito especial pelo apoio e carinho diários, pelas palavras doces no momento certo e pela transmissão de confiança e força em todos os momentos. Obrigado por acreditares sempre em mim e no meu trabalho.

Por último, mas não menos importante, à minha *Família*, em especial aos meus pais e às minha irmãs que, sem dúvida, foram e serão sempre o meu pilar. Obrigado por terem proporcionado a oportunidade de iniciar e concluir com sucesso este ciclo, sem vocês nada disto seria possível. Obrigado por toda a compreensão e apoio os momentos menos bons e por estarem sempre presentes na minha vida, dispostos a partilhar comigo o vosso tempo. Obrigada por todas as palavras de força e encorajamento.

palavras-chave

Cortiça; Aglomerado de cortiça; Materiais para contacto com alimentos; Migração global; Migração específica; Análise sensorial; Metais pesados.

resumo

O sobreiro (*Quercus suber*) é uma árvore de grande longevidade, sendo a espécie dominante do montado de sobro, que se localiza predominantemente na bacia do mediterrâneo. A cortiça é a camada mais externa que reveste o tronco e ramos de *Q. suber* e tem funções de proteção e isolamento. Quimicamente, é composta por suberina, lenhina, polissacarídeos e extratáveis, sendo a suberina o constituinte maioritário e o principal responsável pelas suas propriedades, e que permitem a sua aplicação em diversas áreas para além da produção de rolhas. A aplicação da cortiça tem sido cada vez mais diversificada e a cortiça é já utilizada em indústrias como a construção civil, aeroespacial, e aeronáutica. A maioria da cortiça utilizada pela indústria torna-se subproduto, e estes subprodutos são triturados e aproveitados para a produção de aglomerados de cortiça, onde os grânulos resultantes da trituração são misturados com aglutinantes. Os aglutinantes mais utilizados na produção de aglomerados de cortiça são os poliuretanos (PU), especialmente PU aromáticos como o toluenodiiisocianato (TDI) e o difenilmetilenodiiisocianato (MDI). Os aglomerados de cortiça estendem atualmente a aplicação deste material a áreas como a moda e o *design*. A aplicação de aglomerados de cortiça em produtos para contacto com alimentos na Europa obriga ao cumprimento de regulamentações estabelecidas pela Comissão Europeia. A certificação para o contacto com alimentos para materiais aglomerados de cortiça rege-se pelas diretivas para plásticos uma vez que não existem diretivas específicas para cortiça. O processo de certificação inclui análises de migração global do material, sendo que o limite máximo de substâncias migrantes é de 10 mg/dm², análises de migração específica aos isocianatos (TDI e MDI) e aminas aromáticas primárias (AAP) com limites máximos permitidos de 1 mg/kg e 0,01 mg/kg respetivamente. As AAP originam-se da reação dos isocianatos com a água e, tal como estes, são também perigosas para a saúde do consumidor e por isso são alvo de restrições. Os materiais têm ainda de ser sujeitos a análises sensoriais e metais pesados. Os dois materiais que foram testados para o contacto com alimentos passaram nos testes de certificação, embora por vezes com algumas limitações. Foi ainda testado um material revestido com parafina com os quais não se conseguiram resultados tão promissores devido às propriedades do revestimento, que se perde e contacto com alguns simuladores utilizados.

keywords

Cork; Cork agglomerates; Food contact materials; Overall migration; Specific migration; Sensory analysis; Heavy metals.

abstract

The cork oak (*Quercus suber*) is a long life tree and the most abundant species of cork oak forests and spreads in the countries of the Mediterranean basin. Cork is the outer bark of *Q. suber* trunk and branches and has functions like protection and insulation. Chemically, cork is composed by suberin, lignin, polysaccharides and extractives. Suberin is the most abundant compound of cork and the one responsible for its properties which allows its application in different areas beyond cork stoppers production. Thus, cork has been used in different industries like building, aerospace and aeronautics. Most of the cork from cork industry is byproduct and only a little amount is used for natural cork stoppers production. These byproducts are mashed and mixed together with a binder for cork agglomerates production. Binders commonly used in the production of cork agglomerates are polyurethane (PU) based, especially toluene diisocyanate (TDI) and diphenylmethane diisocyanate (MDI). Cork agglomerates intended for food contact materials require the compliance with European Commission regulations. Since there is no certification standards for cork based material intended for food contact this process is based on plastics directives. The certification process comprises overall migration tests (with the limit of 10 mg/dm²) and specific migration of isocyanates (TDI and MDI) and primary aromatic amines (AAP) (with limits of 1 mg/kg and 0,01 mg/kg). AAP comes from reaction between isocyanates and water and are considered as dangerous and for the consumer health. Moreover, the materials have to be tested for sensory analysis and heavy metals. Both materials tested in this work for food contact application passed the certification tests even with some restrictions. Another material coated with paraffin was also tested but the results were not so promising because of the properties of the coating that is lost with some simulants.

Índice

Índice	i
Lista de abreviaturas	viii
Enquadramento	1
Capítulo I – Introdução	3
1. O montado	3
1.1 Localização geográfica e biodiversidade	3
1.2 O sobreiro	4
2. A cortiça	4
2.1 Características morfológicas	4
2.2 Composição química	5
2.2.1 Suberina	6
2.2.2 Lenhina e polissacarídeos	7
2.2.3 Extratáveis	8
2.4 Propriedades da cortiça	9
3. Aplicações da cortiça	11
3.1 Aglomerados de cortiça	12
3.2 Aplicações dos aglomerados de cortiça	14
4. Caracterização e aplicação de aglomerados de cortiça na área alimentar	15
4.1 Caracterização de novos materiais aglomerados de cortiça	16
4.2 Requisitos para materiais destinados ao contacto com alimentos	16
4.3 Verificação dos requisitos para contacto alimentar por parte dos materiais aglomerados de cortiça	17
4.3.1 Testes de migração global	18
4.3.2 Testes de migração específica	20
4.3.3 Análise sensorial	22
4.3.4 Análise de metais pesados	24
5. Objetivo	24
Capítulo II - Materiais e métodos	27
1. Produção dos materiais aglomerados de cortiça	27
2. Caracterização dos materiais obtidos	28
2.1 Densidade aparente	28
2.2 Tensão de rutura	28
2.3 Compressão e recuperação	28

2.4	Estabilidade dimensional (absorção de água)	28
2.5	Integridade em água a ferver	29
2.6	Análise termogravimétrica (TGA)	29
3.	Verificação dos requisitos para contacto com alimentos.....	29
3.1	Ensaio de migração global.....	30
3.2	Ensaio de migração específica.....	30
3.3	Análise sensorial	31
3.4	Quantificação de metais pesados.....	31
Capítulo III – Resultados e Discussão		33
1.	Produção de amostras e caracterização dos materiais	33
1.1	Caracterização dos materiais	36
1.1.1	Material A	36
1.1.2	Material B	40
2.	Verificação dos requisitos para o contacto com alimentos.....	44
2.1.1	Testes de migração global.....	44
2.1.2	Testes de migração específica.....	47
2.1.3	Análise sensorial	51
2.1.4	Metais pesados.....	52
2.2	Material A com revestimento de parafina	53
2.2.1	Ensaio de migração global	53
2.2.2	Análise sensorial	55
Conclusão		57
Referências		58
Anexos.....		72

Índice de figuras

Figura 1 - Distribuição geográfica do montado de sobro pela na bacia do Mediterrâneo. Europa: Portugal (34%), Espanha (27%), França (3%) e Itália (3%); Norte de África: Marrocos (18%), Algéria (11%) e Tunísia (4%). Reproduzido de (10).....	3
Figura 2 – Fotografia de um Montado (esquerda), e pormenor de sobreiros descortiçados (direita). É possível ver as pranchas de cortiça removidas, no solo, junto das árvores. Adaptado de (19).....	4
Figura 3 - Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM) de cortiça natural. (a) Corte na direção radial; (b) Corte na direção tangencial. Adaptado de (19).....	5
Figura 4 – Pormenor de uma prancha de cortiça (esquerda) e representação esquemática da disposição celular nas três direções de crescimento da cortiça: radial, axial e tangencial (direita). Reproduzido de (10) e (23).....	5
Figura 5 - Esquema da estrutura molecular da suberina com identificação dos domínios alifático e aromático.	7
Figura 6 - Monómeros precursores da lenhina: (A) álcool sinapílico, (B) álcool coniferílico, (C) álcool p-curamílico.	8
Figura 7 – Estruturas de compostos fenólicos encontrados na cortiça de Q. suber. (A) Ácido gálico, (B) Ácido cafeico, (C) Ácido vanílico, (D) Ácido elágico.	9
Figura 8 – Representação gráfica do comportamento típico da resistência à compressão para a cortiça. Reproduzido de (23).....	10
Figura 9 – Degradação térmica da cortiça de Q. suber e de Q. cerris. Adaptado de (55) ...	11
Figura 10 - Grânulos obtidos após trituração dos materiais de cortiça não utilizados na produção de rolhas naturais, com diferentes granulometrias. Da esquerda para a direita: de 0,5 a 1 mm, de 1 a 2 mm e de 3 a 4 mm.	12
Figura 11 - Representação sequencial esquemática da produção de um bloco de aglomerado branco de cortiça a uma escala laboratorial. (a) Preparação de granulados de cortiça por trituração. (b) Seleção do(s) granulado(s) a utilizar. (c) Escolha do aglutinante. (d) Preparação da mistura. (e) Prensagem em molde. (f) Período de cura. (g) Desmoldagem e estabilização. (h) Produção do produto final. O produto final pode ser obtido por laminagem ou maquinação e podem ou não ser revestidos.....	13
Figura 12 – Exemplo de esquema reacional de um diisocianato com um diol para a produção de um poliuretano linear. Os grupos R aromáticos podem ser um dos representados na Figura 11.	13

Figura 13 – Estruturas dos isómeros do toluenodiiisocianato (TDI): (a) 2,4-TDI, (b) 2,6-TDI; e dos isómeros do difenilmetilenodiiisocianato (MDI): (c) 4,4-MDI, (d) 2,4-MDI, (e) 2,2-MDI.....	14
Figura 14 - Exemplos da aplicação de aglomerados de cortiça em diferentes produtos para contacto com alimentos.	15
Figura 15 - Símbolo que deve constar no rótulo de materiais certificados para o contacto com alimentos, segundo o Regulamento CE Nº 1935/2004.....	18
Figura 16 – Esquema reacional da produção de aminas aromáticas primárias a partir de diisocianatos aromáticos; Estruturas dos isómeros de toluenodiamina (TDA): (a) 2,4-TDA, (b) 2,6-TDA e metilenodianilina (MDA): (c) 4,4-MDA.....	21
Figura 17 – Esquema reacional de isocianato com aminas secundárias (MAMA), com formação de ureias.....	22
Figura 18 – Materiais aglomerados de cortiça desenvolvidos para o contacto com alimentos: (A) Tabuleiro; (B) Individual e base de copos; (C) Bases de copos; (D) Individuais; (E) Bases de quentes; (F) Taça para fruta; (G) Tábua de corte; (H) Tapadeiras;	26
Figura 19 - Variações dos níveis dos 4 fatores que foram alterados para a realização das experiências do material A.	34
Figura 20 – Representações gráficas dos resultados obtidos para as amostras do material A (A1-A9): densidade (A) e Tensão de rutura (B), e respetivos desvios padrão. As linhas a tracejado marcam os limites aceites pela especificação do produto. As diferenças entre o resultado obtido para cada amostra e o resultado obtido no controlo estão indicados como: *p <0,05 e **p <0,01.	37
Figura 21 – Representação gráfica dos resultados obtidos para as amostras do material A (A1-A9) relativamente aos ensaios de compressão e recuperação e respetivos desvios padrão. As linhas a tracejado marcam os limites aceites pela especificação do produto. As diferenças entre o resultado obtido para cada amostra e o resultado obtido no controlo estão indicados como: **p <0,01 ***p <0,001.	38
Figura 22 - Representação gráfica dos valores médios obtidos para as amostras do material A relativamente aos ensaios de estabilidade dimensional, por absorção de água, e respetivos desvios padrão.	38
Figura 23 – Aspeto macroscópico e com ampliação à lupa do material A antes (A) e depois (B) de serem submetidas ao ensaio com a água em ebulição. Após o contacto com a água	

em ebulição durante 3h, as amostras mantêm a integridade não apresentando sinais de desagregação.....	39
Figura 24 – Representações gráficas da curva de TGA do material A e da sua primeira derivada (DTGA), respetivamente.	40
Figura 25 - Representações gráficas dos resultados obtidos para as amostras do material B (B1-B4): densidade (A) e Tensão de rutura (B), e respetivos desvios padrão. As linhas a tracejado marcam os limites aceites pela especificação do produto. As diferenças entre o resultado obtido para cada amostra e o resultado obtido no controlo estão indicados como: *p <0,05 e **p <0,01.	40
Figura 26 - Representação gráfica dos resultados obtidos para as amostras do material B (B1-B4) relativamente aos ensaios de compressão e recuperação e respetivos desvios padrão. As linhas a tracejado marcam os limites aceites pela especificação do produto. As diferenças entre o resultado obtido para cada amostra e o resultado obtido no controlo estão indicados como: **p <0,01 ***p <0,001.	41
Figura 27 - Representação gráfica dos valores médios obtidos para as amostras do material B relativamente aos ensaios de estabilidade dimensional, por absorção de água, e respetivos desvios padrão.	42
Figura 28 - Aspeto macroscópico e com ampliação à lupa do material B antes (A) e depois (B) de serem submetidas ao ensaio com a água em ebulição. Após o contacto com a água em ebulição durante 3h, as amostras matem a integridade não apresentando sinais de desagregação.....	42
Figura 29 - Representações gráficas da curva de TGA do material B e da sua primeira derivada (DTGA), respetivamente.	43

Índice de tabelas

Tabela 1 – Resumo da composição química da cortiça reportada por diferentes autores. Adaptado de (19).	6
Tabela 2 – Lista se simuladores alimentares utilizados nos ensaios de migração global e específica, indicados no Regulamento (UE) N° 10/2011 da Comissão Europeia para objetos de matéria plástica destinados a entrar e contacto com alimentos (83).....	19
Tabela 3 – Especificação das temperaturas de contacto às quais os materiais devem ser testados, mediante a condição de contacto previsível mais desfavorável, indicados no Regulamento (UE) N° 10/2011 da Comissão Europeia para objetos de matéria plástica destinados a entrar e contacto com alimentos (83).....	20
Tabela 4 – Escala de intensidade da alteração organolética percebida na análise sensorial de alimentos em contacto com materiais para contacto com alimentos.....	23
Tabela 5 – Amostras produzidas para cada um dos materiais A e B com os aglutinantes poliuretanos de base TDI e MDI e respetiva granulometria da cortiça utilizada. Apenas para o material A foram produzidas amostras revestidas.	27
Tabela 6 – Matriz L9 do método de Taguchi para o material A, com a distribuição das condições para a realização das 9 experiências	34
Tabela 7 - Matriz L4 do método de <i>Taguchi</i> utilizada para o material B, com a distribuição das condições para a realização das 4 experiências.....	35
Tabela 8 – Especificações dos materiais A e B de acordo com os resultados mecânicos obtidos em cada um.	43
Tabela 9 – Quantidade global de substâncias que migra por área de material testado (mg/dm^2). Ambos os materiais (A e B) foram testados com os simuladores A (etanol 10%), B (ácido acético 3%) e D2 (etanol 95% e isooctano).	44
Tabela 10 – Quantidade de TDI extraída por kg de cada uma das nove amostras testadas do material A.	47
Tabela 11 - Quantidade de TDI extraída por kg de cada uma das quatro amostras testadas do material B.	48
Tabela 12 – Lista de todas as AAPs encontradas no ensaio de migração específica destes compostos, e respetivo valor de quantificação obtido para os materiais A e B.	49
Tabela 13 – Avaliação quantitativa média dos avaliadores da análise sensorial dos materiais A e B numa escala 0-4.	52

Tabela 14 – Concentração dos metais pesados Chumbo (Pb), Cádmio (Cd), Crómio (Cr) e Mercúrio (Hg), em mg/kg de material.....	53
Tabela 15 - Quantidade global de substâncias que migra por área de material testado (mg/dm ²) para o material A com revestimento de parafina.....	54
Tabela 16 - Avaliação quantitativa média dos avaliadores da análise sensorial do material A com revestimento de parafina, numa escala 0-4.....	56
Tabela 17 – Resumo dos resultados obtidos no processo de certificação dos materiais A, B e com revestimento de parafina para o contacto com alimentos	56

Lista de abreviaturas

AAP	Aminas aromáticas primárias
AAS	Espetroscopia de absorção atômica
AESA	Autoridade Europeia para a Segurança dos Alimentos
ASTM	<i>Aerican Society for Testing and Materials</i>
DBA	Dibutilamina
DCM	Diclorometano
DIN	Instituto Alemão de Normas
DTGA	Derivada da análise termogravimétrica
EN	Norma Europeia
EU	União Europeia
EU	União Europeia
GC-MS	Cromatografia Gasosa-Espetometria de massa
HPLC-MS	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência-Espetrometria de massa
LC-MS	Cromatografia Líquida-Espetometria de massa
LME	Limite de migração específica
LMG	Limite de migração global
MAMA	9-(N-metilaminometil)antraceno
MDA	Metilenodianilina
MDI	Difenilmetilenodiisocianato
ppm	Partes por milhão
PU	Poliuretano
TDA	Toluenodiamina
TDI	Toluenodiisocianato
TGA	Análise termogravimétrica
VDA	Associação da indústria automóvel (Alemão)

Enquadramento

O grupo Amorim iniciou a sua atividade no setor corticeiro em 1870, tornando-se líder mundial deste mercado em 1952 (1). Hoje em dia, é uma das maiores, mais empreendedoras e dinâmicas multinacionais de origem portuguesa. Sempre guiado por uma visão de crescimento sustentado, liderada desde 1952 pelo empresário Américo Amorim, o grupo tem apostado na diversificação da sua atuação, através do investimento em setores e áreas geográficas com elevado potencial de rentabilidade. Sendo a maior empresa mundial de produtos de cortiça e a mais internacional das empresas portuguesas, contribui como nenhuma outra para a economia e para a inovação da fileira da cortiça (2). Mais do que qualquer outra empresa do mercado, a Corticeira Amorim investiu sem paralelo na investigação, na inovação e no *design*, desenvolvendo um portefólio de produtos e soluções de elevado valor acrescentado, que antecipam as tendências do mercado e superam as expectativas de algumas das mais exigentes indústrias a nível mundial.

A Amorim Cork Composites S.A. (ACC) é uma das áreas de negócio que constituem a corticeira Amorim, a área de aglomerados compósitos, juntando-se às áreas da rolhas, revestimentos e isolamentos (3). A cortiça não utilizada pela indústria de rolhas é a matéria-prima utilizada na ACC para o desenvolvimento de um portefólio de materiais destinado a várias indústrias – desde a construção, com soluções termo-acústicas, decoração de casa e escritório, objetos de *design* e funcionais que aproximam a cortiça do consumidor final, até ao desenvolvimento de materiais para indústrias de alta tecnologia – indústria automóvel, aeronáutica e aeroespacial.

O setor alimentar é dos mais exigentes a nível de segurança. O mercado das embalagens e outros materiais destinados ao contacto com alimentos têm de cumprir requisitos específicos, regidos por normas harmonizadas de acordo com a sua aplicação final. Os materiais aglomerados de cortiça, desenvolvidos para o contacto com alimentos, não são exceção. Apesar de não existirem normas específicas para estes materiais (o que se pode tornar numa dificuldade), aplicam-se as normas para os materiais plásticos. De forma a garantir a sua posição no mercado internacional desta área, nomeadamente em países mais exigentes como a Alemanha e os Estados Unidos, a ACC pretende certificar devidamente a gama de produtos que oferece ao mercado, destinados ao contacto direto ou indireto com alimentos. Os materiais aglomerados de cortiça têm de ser sujeitos aos testes

necessários para a verificação do cumprimento dos requisitos necessários para o contacto com alimentos, de acordo com a Comissão Europeia. No caso da exportação para os Estados Unidos trata-se de normas definidas pela FDA (*Food and Drug Administration*), que possui requerimentos diferentes e que não serão abrangidos neste trabalho.

No início deste projeto já existiam alguns conhecimentos adquiridos pela empresa por trabalho prévio realizado. O comportamento da cortiça quando em contacto com gorduras já havia sido testado e as dificuldades de testar esse contacto já era conhecido. Daí que a abordagem tenha passado desde logo pela substituição do óleo vegetal. Também se tinha testado um material aglomerado de cortiça de alta densidade (de 330 a 370 kg/m³) e os resultados não foram promissores uma vez que o material não passou na maioria dos testes necessários para o contacto com alimentos. Por este motivo, utilizaram-se neste trabalho dois materiais com densidades mais baixas. A utilização dos materiais em condições de temperaturas elevadas e durante longos períodos de tempo (mais do que 2h a 40°C) também foi uma das abordagens testadas anteriormente que acabou por não prosseguir para este projeto pelo mesmo motivo de que os resultados obtidos não foram compatíveis com os requisitos para o contacto com alimentos.

O objetivo deste trabalho é o desenvolvimento de materiais aglomerados de cortiça destinados ao contacto com alimentos e, por isso, que estejam de acordo com o processo de certificação requerido. Esta dissertação encontra-se dividida em quatro partes: Capítulo I – Introdução, Capítulo II – Materiais e métodos, Capítulo III – Resultados e discussão e Conclusões.

Capítulo I – Introdução

1. O montado

1.1 Localização geográfica e biodiversidade

O termo “montado” refere-se à área de povoamento cuja espécie dominante é o sobreiro (*Quercus suber*), sendo denominado de montado de sobro (4). Em todo o mundo, existem mais de 2 milhões de hectares de montado de sobro (dados de 2011) (5,6), com distribuição geográfica restrita, uma vez que requer ótimas condições de luz solar e ainda uma combinação pouco usual de pouca precipitação e níveis de humidade elevados (7). A temperatura e precipitação ótimas anuais rondam os 15°C e 600-1000 mm, respetivamente (8). Por este motivo, o sobreiro está presente na bacia do mediterrâneo, mais propriamente em Portugal, Espanha, Itália, França e norte de África (Figura 1) (9). Distribuídos por estes países, a Europa alberga cerca de 70% dos montados, onde se destaca Portugal, com a maior área, que representa 34% da distribuição mundial (10). Segundo alguns autores, o sobreiro pode ainda ser encontrado na China (11,12).

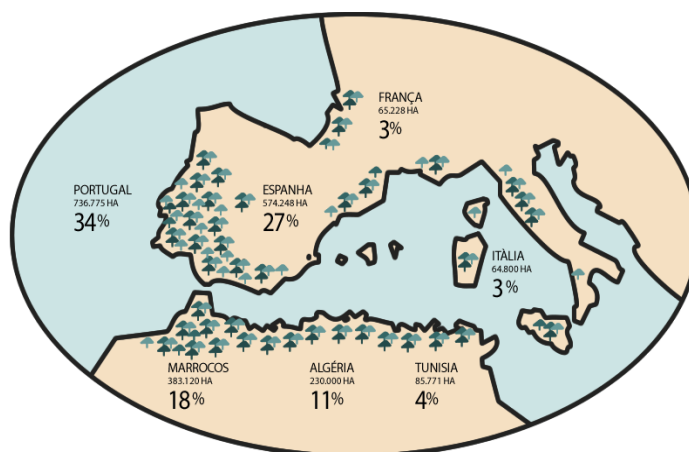


Figura 1 - Distribuição geográfica do montado de sobro pela na bacia do Mediterrâneo. Europa: Portugal (34%), Espanha (27%), França (3%) e Itália (3%); Norte de África: Marrocos (18%), Argélia (11%) e Tunísia (4%). Reproduzido de (10).

O montado de sobro está estreitamente relacionado com a manutenção da biodiversidade e de um desenvolvimento sustentável, e foi classificado como um dos 35 *hotspots* de biodiversidade, a par com a Amazónia e o Bornéu (13,14). Assegura o habitat de uma grande variedade de espécies animais e vegetais, em teias de relacionamento alimentar centradas no sobreiro (15). Entre os mamíferos que habitam no montado, está o Lince Ibérico, a espécie de felino com maior risco de extinção do mundo (16).

1.2 O sobreiro

O sobreiro é uma árvore de grande longevidade, podendo atingir os 250-300 anos de idade, e que não atinge mais do que 14-16 metros de altura (4,5). A principal característica do sobreiro prende-se com o facto de este ser a única árvore capaz de regenerar a casca após a sua remoção, o que faz da cortiça uma matéria-prima 100% renovável (Figura 2) (17). O sobreiro pode ser descortiçado pela primeira vez aos 25 anos de idade, quando se torna um sobreiro maduro, e podendo as restantes colheitas ser realizadas a cada 9-12 anos, dependendo do local de cultura (18). O ciclo de vida do sobreiro dá origem a três tipos de cortiça: a cortiça virgem (proveniente do primeiro descortiçamento), a cortiça secundeira (originada pelo segundo descortiçamento) e ainda a cortiça amadia ou de reprodução (conseguida pelos descortiçamentos seguintes, sendo esta apropriada para a produção de rolhas naturais) (9).



Figura 2 – Fotografia de um Montado (esquerda), e pormenor de sobreiros descortiçados (direita). É possível ver as pranchas de cortiça removidas, no solo, junto das árvores. Adaptado de (19)

2. A cortiça

2.1 Características morfológicas

Macroscopicamente, a cortiça constitui a camada mais externa que reveste o tronco e os ramos arvoredo sobreiro e que se denomina de periderme, tem um aspeto robusto e funções de proteção e isolamento (20). Microscopicamente, a cortiça tem sido descrita como um tecido homogéneo de células, sendo histologicamente composta por um agregado de células mortas (cerca de 42 milhões por cm^3) dispostas em fiadas de forma organizada e perpendiculares ao tronco do sobreiro (4,20,21) (Figura 3). A organização da cortiça em células pequenas extremamente organizadas, ocas e não comunicativas, assim como a

composição química das paredes, que será abordada no subcapítulo 2.2, são as características responsáveis pelas suas propriedades únicas (22).

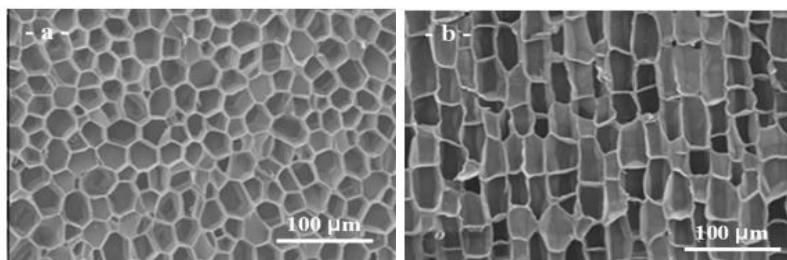


Figura 3 - Imagem de Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM) de cortiça natural. (a) Corte na direção radial; (b) Corte na direção tangencial. Adaptado de (19)

Como referência, definem-se três direções principais para identificar a direção da cortiça, e que são relativas à direção do tronco da árvore: as direções segundo o raio e o eixo do tronco designam-se radial e axial, respetivamente, enquanto que a direção tangente à circunferência do tronco se designa tangencial (Figura 4) (4). As células da cortiça podem ser comparadas morfológicamente a prismas hexagonais quando observadas na direção radial, ou a retângulos quando observadas na direção tangencial (19).

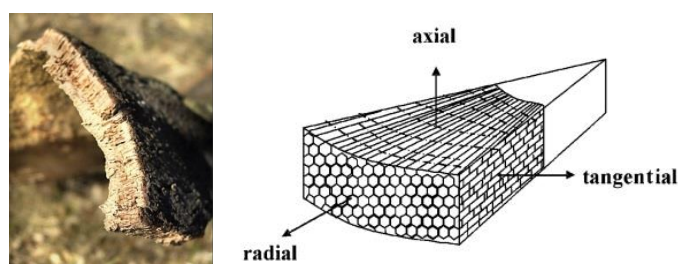


Figura 4 – Pormenor de uma prancha de cortiça (esquerda) e representação esquemática da disposição celular nas três direções de crescimento da cortiça: radial, axial e tangencial (direita). Reproduzido de (10) e (23)

2.2 Composição química

A constituição química da cortiça tem sido extensamente estudada, tendo-se verificado que depende de fatores como a origem geográfica e genética, as dimensões da árvore, a idade e as condições de crescimento (24). O grande interesse na composição química da cortiça deve-se essencialmente a dois fatores: por um lado, a composição química das células da cortiça é amplamente responsável pelas propriedades que a tornam tão valiosa; por outro lado, as particularidades químicas dos compostos da cortiça, que fazem dela uma fonte de produtos químicos potencialmente interessantes, como será abordado mais adiante (25).

As células da cortiça distinguem-se de outros materiais lenhocelulósicos, nomeadamente da madeira, devido às funções que desempenham: restringir a perda de água, controlar a transferência de gases e impedir a passagem de macromoléculas ou microrganismos (4). O desempenho destas funções está estreitamente relacionado com a composição química da cortiça, que é constituída essencialmente por suberina, lenhina, polissacarídeos e extratáveis (19,21,23). Ao longo dos tempos têm sido reportadas diferentes proporções dos constituintes da cortiça, sumariadas na Tabela 1. Regra geral, a suberina é o componente que se destaca correspondendo ao constituinte maioritário das paredes das células. A ela seguem-se a lenhina, os polissacarídeos e por fim os extratáveis. Esta ordem é verificada por todos os autores referenciados.

Tabela 1 – Resumo da composição química da cortiça reportada por diferentes autores. Adaptado de (19).

Autor	% Suberina	% Lenhina	%Polissacarídeos	% Extratáveis
Cortiça virgem				
Silva <i>et al.</i> (2005) (23)	40	22	18	15
Amadia				
Conde <i>et al.</i> (1998) (26)	62	23	21	11
Chubar <i>et al.</i> (2004) (27)	45	27	12	11
Jové <i>et al.</i> (2011) (6)	40	21	11	15
Santos <i>et al.</i> (2013) (28)	40	25	20	15

2.2.1 Suberina

A suberina é um biopolímero lipofílico da parede celular, presente nas células dérmicas de raízes e em tecidos de revestimento secundário, onde desempenha o papel fundamental de barreira protetora entre o organismo e o meio ambiente (29). A suberina tem sido descrita como o material responsável pelas propriedades únicas de impermeabilidade da cortiça, da qual é o principal constituinte (20,29,30). Ao nível molecular, tem sido aceite que a suberina é um poliéster reticulado por ligação éster entre monómeros do tipo diácido, hidroxidiácido, glicerol e ácido ferúlico, formando domínios alifáticos, covalentemente ligados a domínios aromáticos (Figura 5) (31–33).

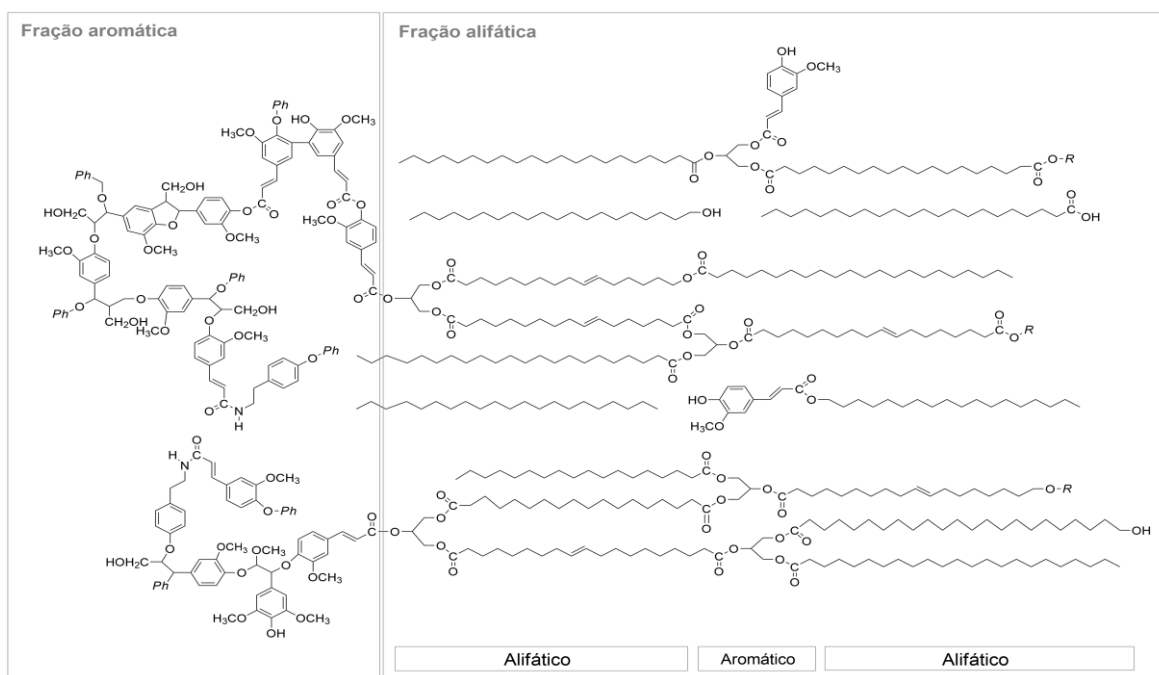


Figura 5 - Esquema da estrutura molecular da suberina com identificação dos domínios alifático e aromático.

A fração alifática da suberina é constituída por famílias de compostos de ácidos alcanóicos, ω -hidroxiácidos e α,ω -diácidos. Kolattukudy (34) propôs, em 1980, que a fração aromática da suberina se encontrava ligada à lenhina, sendo o principal componente de ligação o ácido ferúlico. Graças à esterificação do ácido ferúlico com os ω -hidroxiácidos, este poderá desempenhar a função de ponte entre os domínios alifáticos e os polímeros da parede celular (35).

Para além do ácido ferúlico, o glicerol é também encontrado esterificado com ω -hidroxiácidos e α,ω -diácidos, sendo um dos principais constituintes da suberina (36). Na cortiça virgem o glicerol deverá corresponder a 3,4% - 6,2% dos monómeros e na cortiça de reprodução a 2,3% - 5,8% (32).

2.2.2 Lenhina e polissacarídeos

A lenhina é um polímero de carácter aromático que constitui o segundo componente estrutural mais importante das paredes celulares da cortiça, representando de 20 a 25% da sua massa (4). Trata-se de um biopolímero aromático amorfo e reticulado que possui funções de suporte para os outros componentes estruturais da parede celular (37). A estrutura macromolecular da lenhina baseia-se em monómeros do tipo fenilpropano: os álcoois coniferílico, sinapílico e *p*-cumarílico, que se diferenciam apenas pelos

substituintes nas posições C3 e C5 (Figura 6) (38). A caracterização da lenhina da cortiça ainda está incompleta devido à complexa relação entre a lenhina propriamente dita, e a fração aromática da suberina (39).

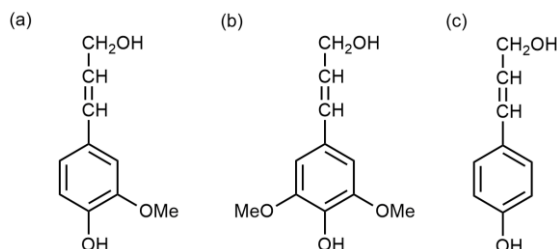


Figura 6 - Monómeros precursores da lenhina: (A) álcool sinapílico, (B) álcool coniferílico, (C) álcool p-cumárfílico.

Os polissacarídeos são macromoléculas compostas por cadeias de monossacarídeos unidos por ligações glicosídicas (38). Na cortiça, os polissacarídeos constituem cerca de 20% da parede celular e consistem essencialmente em celulose (10%), hemiceluloses (15%) e pectinas (1,5%) (20). Quando hidrolisados, os polissacarídeos da cortiça dão essencialmente origem aos monómeros de glucose (42%), xilose (30%), ácido urónico (12%) e arabinose (8%) (40).

2.2.3 Extratáveis

Os extratáveis, que são os compostos orgânicos não-estruturais da parede celular, correspondem, em média, a 14% da sua massa (41). Consistem maioritariamente em compostos alifáticos, triterpénicos e fenólicos. Sousa *et al.* (42) e Coquet *et al.* (43) estudaram a composição química dos extratáveis lipofílicos da cortiça, e demonstraram que esta fração poderá ser uma fonte promissora de compostos triterpénicos bioativos (ácido betulínico, betulina, friedelina, cerina e β -sitosterol). A friedelina é o composto triterpénico maioritário (41%), seguido do ácido betulínico (22%) (44).

Os compostos fenólicos presentes na cortiça são, entre outros, o ácido elágico, gálico, cafeico, e vanílico (Figura 7) (45). O ácido elágico está presente com uma concentração muito superior aos outros componentes, tornam-se o composto fenólico maioritário. As propriedades destes compostos, nomeadamente capacidade antioxidante, anti-inflamatória e antimicrobiana, são a base do interesse científico que se tem revelado nos últimos anos nos componentes extratáveis da cortiça (44,46). Os compostos fenólicos

revelam uma capacidade antioxidante bastante considerável, na ordem da capacidade antioxidante do ácido ascórbico (28). Estas descobertas potenciam novas aplicações da cortiça, em novos domínios, como por exemplo nas indústrias cosmética e nutraceutica.

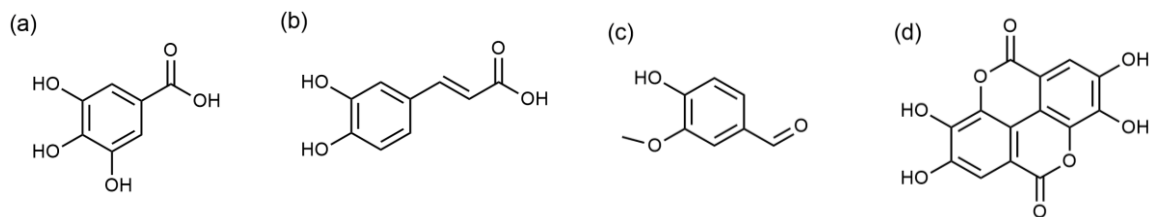


Figura 7 – Estruturas de compostos fenólicos encontrados na cortiça de *Q. suber*. (A) Ácido gálico, (B) Ácido cafeico, (C) Ácido vanílico, (D) Ácido elágico.

Diferentes solventes podem ser utilizados para obter os extratáveis de cortiça, nomeadamente o diclorometano (DCM), o etanol e a água, entre outros. Destes, o DCM é o que apresenta melhor rendimento (47). Em ensaios de certificação de materiais para o contacto com alimentos utilizam-se normalmente soluções de etanol, ácido acético e óleo vegetal (48). Estas funcionam como simuladores alimentares que, ao estarem em contacto com os materiais, levam à migração de substâncias destes para os simuladores. Uma forma de determinar a quantidade total de extratáveis que migra é encontrar a massa do resíduo sólido após evaporação do solvente e secagem do substrato (25). A utilização de óleo vegetal como simulador alimentar não permite a quantificação por este método e por vezes é substituído por soluções de isooctano e etanol (49). Devido à facilidade dos extratáveis em serem extraídos quando em contacto da amostra com solventes, estes compostos são uma problemática no que se refere à produção de materiais aglomerados de cortiça para contacto com alimentos (50). Deste modo, e tendo em conta os testes necessários à certificação de materiais para contacto com alimentos, os extratáveis poderão ser um ponto crítico. Estes, ao migrarem facilmente da cortiça para os alimentos, podem alterar as características e as propriedades organoléticas destes últimos.

2.4 Propriedades da cortiça

A cortiça é considerada um dos materiais naturais renováveis mais versáteis, e que apresenta propriedades únicas devido à sua estrutura celular e composição química (51). A versatilidade da cortiça é consequência de um conjunto de características ímpares, que

permitem a sua aplicabilidade a ambientes e propósitos muito distintos. Resiliência, baixa densidade, elasticidade, resistência à compressão, baixa condutividade térmica e coeficiente de fricção, estabilidade química/microbiológica, flexibilidade e impermeabilidade a gases e líquidos, são as propriedades mais características da cortiça e, hoje em dia, aproveitadas para a sua aplicação em diversas áreas (52,53).

Como material anisotrópico que é, a cortiça apresenta diferentes comportamentos de acordo com a direção em que é aplicada a variação, o que se relaciona com a organização celular referida no subcapítulo 2.1 desta monografia. A curva de resistência à compressão (Figura 8) apresenta, genericamente, três regiões distintas, que dizem respeito à zona de elasticidade, à zona *plateau* e à zona de esmagamento das paredes celulares e colapso das células (23). As curvas obtidas por ensaios de compressão da cortiça nas direções tangencial e axial são praticamente sobreponíveis ($24,2 \pm 4,1$ MPa e $26,0 \pm 4,4$ MPa, respetivamente), ao passo que na direção radial a cortiça apresenta uma tensão de rutura superior ($38,1 \pm 7,0$ MPa) (54).

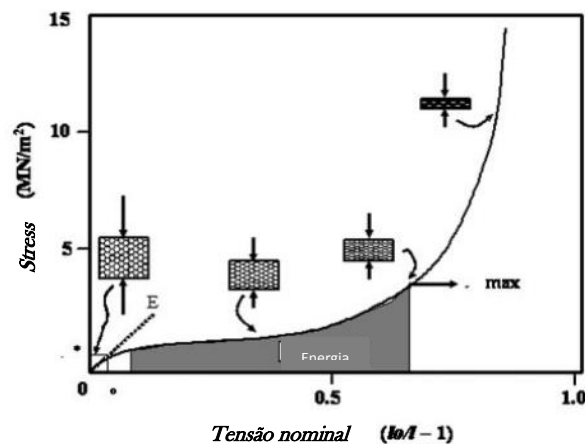


Figura 8 – Representação gráfica do comportamento típico da resistência à compressão para a cortiça. Adaptado de (23)

Sen *et al.* (55), com recurso à análise termogravimétrica (TGA), concluiu que a decomposição térmica da cortiça se inicia perto dos 250 °C. Até esta temperatura a perda de massa é bastante reduzida, e deve-se essencialmente à perda de humidade. Entre os 250 °C e os 450 °C a perda de massa torna-se acentuada, e a partir desta temperatura o material reduz-se a cinza (Figura 9). Comparando os resultados obtidos pelos autores para a cortiça de *Q. suber* e de *Q. cerris*, observa-se que as curvas da TGA são semelhantes.

A densidade da cortiça depende de fatores como a espessura da parede das células, o tamanho das células e a quantidade de canais lenticulares (que aumentam a porosidade), no

entanto sabe-se que varia entre os 140-220 kg/m³ (56). Para além disso, as oscilações de densidade podem atribuir-se ainda ao pré-tratamento da cortiça, como o cozimento, que reduz o enrugamento das paredes celulares e faz aumentar o volume (19).

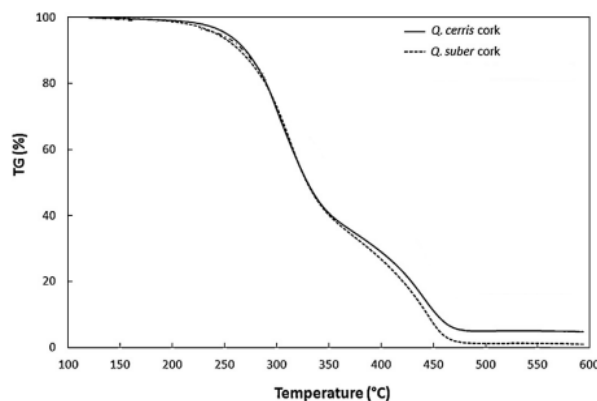


Figura 9 – Degradação térmica da cortiça de Q. suber e de Q. cerris. Adaptado de (55)

3. Aplicações da cortiça

Entre todas as aplicações da cortiça, a mais importante é a produção de rolhas para bebidas alcoólicas que é, de facto, a sua utilização mais tradicional, sendo que se produzem mais de 40 milhões de rolhas de cortiça, por dia, em Portugal (10,57). A resiliência e a impermeabilidade a líquidos são as duas propriedades mais importantes que contribuem para a utilização deste material em rolhas (57). A cortiça de reprodução é a utilizada para a produção de rolhas naturais, diretamente a partir das pranchas de cortiça removidas da árvore (58). Um aspeto relevante da indústria corticeira é que o rendimento do processo é baixo uma vez que apenas 20% da cortiça natural se transforma em rolhas e os restantes 80% tornam-se subprodutos (com diferentes granulometrias e densidades) que serão posteriormente utilizados em outras aplicações (59,60). O pó de cortiça é o subproduto de menor granulometria proveniente da produção de rolhas e de etapas do processamento da cortiça, como trituração e lixagem. Este subproduto industrial é bastante utilizado pelas empresas como fonte de energia (36,41).

Ao pó de cortiça e aos subprodutos de maior granulometria que restam da produção de rolhas naturais, junta-se ainda a cortiça virgem e pranchas de cortiça secundeira ou de reprodução, que não tenham a qualidade ou dimensão pretendidas, que também não são aproveitadas para a produção de rolhas naturais (61). Nos últimos anos, tem emergido um

interesse crescente no que respeita aos materiais com base em cortiça e no seu potencial para serem aplicados a outras áreas para além da produção de rolhas naturais (4). Surgiram assim outras indústrias, como a indústria do calçado e a construção civil, que exploram estes subprodutos, e que produzem novos materiais recorrendo a aglomerados de cortiça de modo a valorizá-los.

3.1 Aglomerados de cortiça

Os aglomerados de cortiça são obtidos a partir dos granulados (Figura 10) que, por sua vez, resultam da trituração dos materiais não aproveitados para a produção de rolhas naturais. A cortiça pode ser triturada até atingir granulometrias e densidades diversas (10). Para produzir um aglomerado de cortiça com as características pretendidas, é necessário seleccionar o tipo de grânulos a utilizar, mediante a aplicação esperada para o produto final. Assim, espera-se, por exemplo, produtos com densidades entre os 200 e os 350 kg/m³ para fins decorativos, ao passo que para pavimentos a densidade é de 450 a 650 kg/m³ (10,23).



Figura 10 - Grânulos obtidos após trituração dos materiais de cortiça não utilizados na produção de rolhas naturais, com diferentes granulometrias. Da esquerda para a direita: de 0,5 a 1 mm, de 1 a 2 mm e de 3 a 4 mm.

Os aglomerados de cortiça podem ser obtidos de duas formas diferentes: com a união dos grânulos de cortiça com recurso a um aglutinante (aglomerados brancos) e apenas com grânulos de cortiça pura (aglomerados negros) onde, por aplicação de calor e pressão em autoclave, os componentes da cortiça atuam eles próprios como aglutinante (20). A produção de aglomerados brancos é feita por prensagem em moldes e baseia-se na adição de aglutinantes aos granulados de cortiça, num misturador (Figura 11) (20). A mistura é depois colocada num molde em forma de paralelepípedo e por aplicação de pressão forma-se um bloco. Este bloco é sujeito a um processo de cura (polimerização) do aglutinante por aquecimento em estufa ou em alta frequência por micro-ondas (4). Após ser desmoldado e um período de estabilização à temperatura ambiente obtém-se o produto final a partir do

bloco de aglomerado. A alguns materiais pode ainda ser aplicado um revestimento se o cliente o desejar. Um dos revestimentos mais utilizados, nomeadamente em materiais para o contacto com alimentos, são as parafinas.

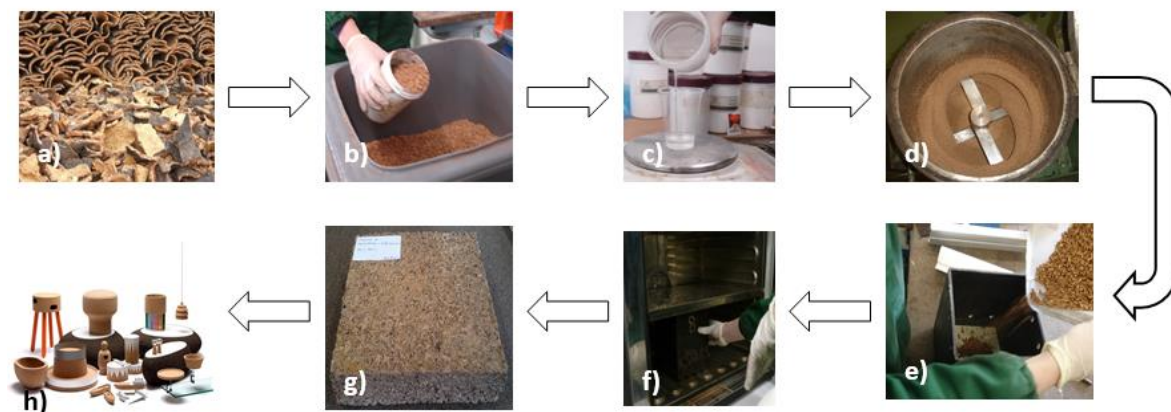


Figura 11 - Representação sequencial esquemática da produção de um bloco de aglomerado branco de cortiça a uma escala laboratorial. (a) Preparação de granulados de cortiça por trituração. (b) Seleção do(s) granulado(s) a utilizar. (c) Escolha do aglutinante. (d) Preparação da mistura. (e) Prensagem em molde. (f) Período de cura. (g) Desmoldagem e estabilização. (h) Produção do produto final. O produto final pode ser obtido por laminagem ou maquinação e podem ou não ser revestidos.

Os aglutinantes mais usados na produção de aglomerados de cortiça são os termoendurecíveis (resinas fenol-formaldeído e poliuretanos) e os termoplásticos (polietileno e polipropileno) (4). Os poliuretanos (PU) são polímeros que contêm ligações uretano na sua cadeia principal, e cuja produção envolve a reação de polimerização de um grupo hidroxilo de um diol ou poliols com um diisocianato (Figura 12) (62). Os polióis mais utilizados são os poliéteres e os poliésteres, e os isocianatos mais utilizados (cerca de 95%) são o toluenodiisocianato (TDI) e o difenilmetilenodiisocianato (MDI) (Figura 13) (63). Este tipo de aglutinantes conferem ao aglomerado o grau de coesão necessário, assim como as propriedades físicas e mecânicas requeridas para diversas aplicações (61).

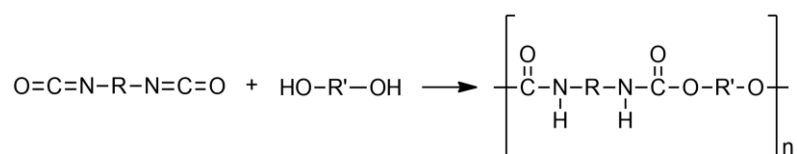


Figura 12 – Exemplo de esquema reacional de um diisocianato com um diol para a produção de um poliuretano linear. Os grupos R aromáticos podem ser um dos representados na Figura 11.

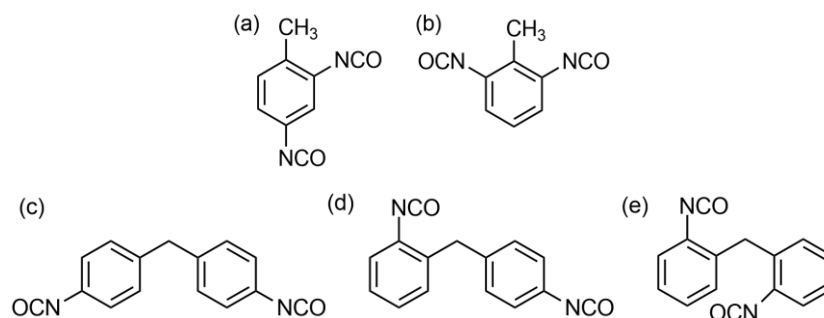


Figura 13 – Estruturas dos isómeros do toluenodiisocianato (TDI): (a) 2,4-TDI, (b) 2,6-TDI; e dos isómeros do difenilmetilenodiisocianato (MDI): (c) 4,4'-MDI, (d) 2,4'-MDI, (e) 2,2'-MDI

No âmbito dos materiais para contacto com alimentos, os aditivos que podem ser adicionados aos aglutinantes são normalmente preocupação objeto de atenção particular (64). Os aditivos são introduzidos nos aglutinantes com o objetivo destes melhorarem as propriedades físicas (mecânicas e térmicas) e químicas dos materiais. Os aditivos mais utilizados para esta função são os plastificantes. No entanto, tem sido amplamente discutido o risco de estes serem prejudiciais para a saúde humana e para o ambiente (65).

Os plastificantes adicionados aos aglutinantes PU têm boa mobilidade na matriz polimérica devido ao seu peso molecular relativamente baixo, de forma que a difusão ocorre facilmente para os simuladores em contacto com o material (66). A migração ocorre particularmente para simuladores/alimentos que contenham carácter lipofílico devido à sua natureza lipofílica.

3.2 Aplicações dos aglomerados de cortiça

As propriedades mecânicas, térmicas e acústicas dos aglomerados de cortiça tornam-nos competitivos, e por este motivo, a estratégia de combinar granulados de cortiça com diferentes aglutinantes tem atraído a atenção da comunidade científica em diferentes áreas (67–69). A produção de aglomerados à base de cortiça permite tirar partido de todas as vantagens deste material natural referidas anteriormente, para além das propriedades dos aglutinantes que lhe são adicionados, o que melhora o seu desempenho (18). Com base nestes pressupostos, têm sido desenvolvidos novos aglomerados de cortiça que proporcionam a sua utilização mais alargada, que se estende desde os revestimentos, isolamentos e pavimentos, até à indústria aeroespacial, automóvel e aeronáutica (68–70).

Neste sentido, os aglomerados de cortiça surgem como um dos campos mais promissores no âmbito do que é a exploração tecnológica deste material natural (13). Mais recentemente, os aglomerados de cortiça têm sido aplicados a materiais para os quais apresentam novas soluções tanto a nível técnico, como estético (67). O desenvolvimento de novos produtos aglomerados de cortiça tem-se estendido a áreas como o desporto, a decoração, a moda, o *design* e os materiais para contacto alimentar. Na Figura 14 estão representadas algumas das aplicações de aglomerados de cortiça em materiais para contacto com alimentos. Embora alguns destes materiais já se encontrem no mercado, a sua certificação para contacto com alimentos não foi ainda realizada. Isto representa uma limitação na expansão desta área de aplicação, nomeadamente para mercados internacionais mais exigentes como os Estados Unidos, Alemanha e Japão.



Figura 14 - Exemplos da aplicação de aglomerados de cortiça em diferentes produtos para contacto com alimentos.

4. Caracterização e aplicação de aglomerados de cortiça na área alimentar

Após o desenvolvimento de novos materiais é necessário fazer a sua caracterização, que permita o conhecimento das propriedades do produto final, com a determinação de densidade, tensão de rutura, estabilidade dimensional, entre outros. Desta forma, é possível associar um material com características próprias a determinadas propriedades requeridas para o desempenho da sua função. Para além da caracterização a que qualquer novo

material aglomerado de cortiça é sujeito, aos materiais para contacto com alimentos são também realizados testes específicos (que vão ao encontro das regulamentações existentes) que permitam a sua certificação e que pressupõem a verificação dos requisitos para o contacto com alimentos.

4.1 Caracterização de novos materiais aglomerados de cortiça

Na caracterização de novos produtos aglomerados de cortiça estão subjacentes testes mecânicos e térmicos, estando entre eles ensaios de tensão de rutura, compressão e recuperação, densidade, integridade (em água em ebulição) e análises termogravimétricas (53,71). Uma vez que estes podem ser encontrados numa grande variedade de produtos com diferentes formulações, que divergem na granulometria, na densidade e no aglutinante, não existe uma referência única para as suas propriedades mecânicas (72). Pelo contrário, existem inúmeras, que são específicas para cada aplicação. Por exemplo, para produzir uma tábua de corte é necessário que o material seja bastante mais denso para conseguir suportar a força do corte, enquanto que para um individual se pretende um material menos denso e mais flexível. A caracterização mecânica dos materiais leva à elaboração da especificação do produto, que será única para esse mesmo material. Para além desta caracterização mais genérica, os produtos para contacto com alimentos necessitam de uma caracterização mais específica que permita verificar o cumprimento dos requisitos para materiais destinados ao contacto com alimentos.

4.2 Requisitos para materiais destinados ao contacto com alimentos

De acordo com a Autoridade Europeia para a Segurança dos Alimentos (AESA) (73), materiais para contacto alimentar são artigos produzidos com o propósito de estar em contacto com alimentos, como embalagens, recipientes e equipamentos de cozinha, e que podem ser feitos a partir de diversos materiais incluindo papel, borracha, plástico e metal. As mudanças sociais, a globalização e os requisitos de segurança alimentar têm aumentado as exigências relativamente aos cuidados na produção deste tipo de materiais (74). Na realidade, uma variedade de produtos químicos é suscetível de contaminar os alimentos, tanto direta como indiretamente, em diferentes fases, desde a sua produção até ao consumo (75). Entre esses potenciais produtos químicos encontram-se por exemplo pesticidas e

contaminantes ambientais. Por sua vez, os materiais de embalagem e outros materiais em contacto com alimentos são também potenciais fontes de contaminação para os alimentos (76). Por estes motivos, é necessário monitorizar a exposição dos alimentos a estas substâncias, por forma a garantir a segurança do consumidor.

No Regulamento Europeu relativo aos materiais e objetos destinados a entrar em contacto com alimentos, de 27 de Outubro de 2004 (77), está subjacente que estes materiais devem ser suficientemente inertes para excluir a transferência de substâncias para os alimentos, em quantidades suscetíveis de representar um risco para a saúde humana, ou de provocar uma alteração inaceitável da sua composição ou das suas propriedades organoléticas. As regulamentações são aplicadas quer a materiais destinados a contacto direto com alimentos, quer a materiais para contacto indireto, de modo a garantir a segurança do consumidor (78). Mais ainda, a legislação Europeia para materiais para contacto com alimentos engloba os seguintes artigos: produtos que já estão em contacto com alimentos (como embalagens), produtos que se destinam ao contacto com alimentos (pratos, copos, talheres) e a produtos que sejam expectáveis de vir a estar em contacto com alimentos, do ponto de vista do consumidor, (toalhas, individuais) (79).

4.3 Verificação dos requisitos para contacto alimentar por parte dos materiais aglomerados de cortiça

O cumprimento dos requisitos de segurança, referidos no subcapítulo anterior, por parte dos materiais deve ser verificado para que seja possível a sua certificação para contacto alimentar (75). A obtenção destes dados permite conhecer e identificar possíveis fontes de contaminação e/ou validar a eficiência das estratégias para tentar minimizar o risco de contaminação dos alimentos, por parte das indústrias. As substâncias que podem migrar e afetar a segurança dos alimentos depende da natureza do material com o qual vão estar em contacto, da concentração inicial da substância que migra, do tempo e temperatura, da área de contacto e ainda da natureza físico-química dos alimentos (80). Para monitorizar as substâncias não voláteis que migram do material para os alimentos fazem-se testes de migração global e migração específica para quantificar substâncias consideradas perigosas que possam estar presentes no material. Para além dos testes de migração é ainda necessária análise sensorial e testes aos metais pesados.

A rotulagem dos materiais para contacto com alimentos é exigida para manter a segurança e a proteção dos interesses do consumidor (79). Deste modo, a rotulagem tem

como objetivo indicar a suscetibilidade, ou não, de um material para o contacto alimentar (81). Os materiais que cumpram os requisitos de certificação para contacto com alimentos apresentam no rótulo o símbolo “do copo e do garfo” (Figura 15) que o comprova (77). Para além disso, o rótulo deve ainda conter as instruções necessárias ao consumidor para o uso seguro do material. Ou seja, as eventuais restrições a que o material pode estar sujeito, como por exemplo contacto direto/indireto, contacto curto/prolongado e esporádico/repetido com os alimentos (79).



Figura 15 - Símbolo que deve constar no rótulo de materiais certificados para o contacto com alimentos, segundo o Regulamento CE Nº 1935/2004

4.3.1 Testes de migração global

De forma a conseguir o enquadramento de um material destinado ao contacto com alimentos com a regulamentação existente, são realizados testes de migração global, utilizando simuladores alimentares e condições especificados (82). No entanto, não existe uma legislação específica na União Europeia (UE) para materiais à base de cortiça/aglomerados de cortiça, pelo que, neste caso, se aplicam normalmente as “Diretivas para Plásticos”. Segundo o Regulamento (UE) Nº 10/2011 da Comissão Europeia (83), o limite de migração global é a quantidade máxima permitida de substâncias não voláteis que é transferida para o alimento. Com os testes de migração global pretende-se determinar a quantidade de substâncias não voláteis que passa (migra) do material para os alimentos (que nos testes são substituídos pelos simuladores alimentares). Para o material cumprir com os requisitos de migração global para contacto com alimentos, a quantidade de substância total que migra não deve ultrapassar o limite de 10 mg/dm^2 .

Uma vez que os alimentos têm constituições complexas, a análise das substâncias que migram pode colocar dificuldades analíticas (78). Para contornar isto, utilizam-se meios de ensaio que simulem essa transferência, e que representam as principais propriedades físico-químicas dos alimentos (Tabela 2). Assim, os simuladores utilizados são representativos dos alimentos com os quais se pressupõe que o material irá estar em

contacto, como sendo alimentos hidrofílicos (simuladores A, B e C), lipofílicos (simuladores D1 e D2), alcoólicos (simuladores C e D1), ácidos (simulador B) e secos (simulador E) (83). Além disso, as condições de ensaio, no que se refere ao tempo e temperatura, devem reproduzir, o mais próximo possível, as condições de utilização do material em contacto com os alimentos (75,83). As condições de ensaio que devem ser aplicadas aos diferentes materiais que se destinam a diferentes utilizações estão já pré-determinadas.

Tabela 2 – Lista se simuladores alimentares utilizados nos ensaios de migração global e específica, indicados no Regulamento (UE) N° 10/2011 da Comissão Europeia para objetos de matéria plástica destinados a entrar e contacto com alimentos (83)

Designação	Simulador alimentar
Simulador alimentar A	Etanol 10% (v/v)
Simulador alimentar B	Ácido acético 3% (m/v)
Simulador alimentar C	Etanol 20% (v/v)
Simulador alimentar D1	Etanol 50% (v/v)
Simulador alimentar D2	Óleo vegetal
Simulador alimentar E	Poli (óxido de 2,6-difenil- <i>p</i> -fenileno), granulometria 60-80 mesh, dimensão dos poros 200 nm

A aplicação das metodologias utilizadas nos testes de migração em rolhas aglomeradas de cortiça não se enquadram na análise deste tipo de materiais para contacto com alimentos (84). Os materiais aglomerados de cortiça para contacto com alimentos não englobam as rolhas utilizadas em bebidas alcoólicas, mas sim materiais que possam contactar com alimentos a diferentes condições de tempo e temperatura. Por este motivo, a exigência dos testes a que são sujeitos é superior à das rolhas cujo teste mais drástico é a migração com o simulador etanol 20% a 40°C, simulando uma migração de bebidas alcoólicas à temperatura ambiente (85). Pelo contrário, os materiais produzidos com o objetivo de estar em contacto com todo o tipo de alimentos devem ser sujeitos aos testes de migração global com todos os simuladores e nas temperaturas indicadas na Tabela 3, mediante a aplicação previsível. No caso dos aglomerados de cortiça, não é possível testar a migração com o simulador alimentar D2 (óleo vegetal) devido à hidrofobicidade característica da cortiça que faz com o material fique totalmente impregnado com o simulador impossibilitando a análise da migração (86). Perante esta impossibilidade, utilizam-se o etanol 95% e 2,2,4-trimetilpentano (Isooctano) em substituição do óleo vegetal para realizar os ensaios de migração (83,87).

Tabela 3 – Especificação das temperaturas de contacto às quais os materiais devem ser testados, mediante a condição de contacto previsível mais desfavorável, indicados no Regulamento (UE) N° 10/2011 da Comissão Europeia para objetos de matéria plástica destinados a entrar em contacto com alimentos (83)

Temperatura de contacto	Temperatura de ensaio
$T \leq 5^{\circ}\text{C}$	5 °C
$5^{\circ}\text{C} < T \leq 20^{\circ}\text{C}$	20 °C
$20^{\circ}\text{C} < T \leq 40^{\circ}\text{C}$	40 °C
$40^{\circ}\text{C} < T \leq 70^{\circ}\text{C}$	70 °C
$70^{\circ}\text{C} < T \leq 100^{\circ}\text{C}$	100 °C
$100^{\circ}\text{C} < T \leq 121^{\circ}\text{C}$	121 °C
$121^{\circ}\text{C} < T \leq 130^{\circ}\text{C}$	130 °C
$130^{\circ}\text{C} < T \leq 150^{\circ}\text{C}$	150 °C
$150^{\circ}\text{C} < T \leq 175^{\circ}\text{C}$	175 °C
$T > 175^{\circ}\text{C}$	Ajustar à temperatura real de contacto

A determinação analítica da quantidade total de substâncias libertadas pela amostra é realizada por evaporação do simulador e pesagem do resíduo (88). O limite máximo permitido nos ensaios de migração global, segundo a Regulamentação Europeia, é 10 mg de substâncias por dm^2 de área de contacto do material com os alimentos (83). No que se refere aos materiais plásticos, a Regulamentação Europeia disponibiliza uma lista de substâncias cuja presença em materiais para contacto com alimentos está autorizada, assim como as restrições às quais estão sujeitos, e que são objeto dos testes de migração específica discutidos a seguir (88).

4.3.2 Testes de migração específica

Segundo o Regulamento (UE) N° 10/2011 da Comissão Europeia (83), o limite de migração específica é a quantidade máxima permitida de uma determinada substância (monómeros, aditivos, plastificantes, metais, etc) transferida para os alimentos, quando postos em contacto com materiais nas condições de contacto previsíveis mais desfavoráveis, assegurando que não constitui um risco para a saúde. Ao contrário do limite de migração global (LMG), o limite de migração específica (LME) depende da substância a que se refere (75). No caso dos materiais aglomerados de cortiça em estudo para contato com alimentos, as substâncias sujeitas à verificação da migração específica são os isocianatos e as aminas aromáticas primárias.

Como descrito no subcapítulo 3.1, a produção de aglomerados de cortiça recorre frequentemente à utilização de PUs como aglutinantes, produzidos com base em diisocianatos (TDI e MDI) (63). Tanto o TDI como o MDI são considerados perigosos para a saúde humana devido à sua elevada reatividade, e especialmente por serem irritantes

a nível respiratório e cutâneo durante o seu manuseamento em processos de utilização industrial (89). O TDI é considerado tóxico, ao contrário do MDI, que é considerado nocivo (90). Em parte, isto poderá explicar-se pelo facto do TDI ter uma maior pressão de vapor e, por isso, ser mais volátil, tornando-se mais perigoso para as vias respiratórias em comparação com o MDI. Para além dos problemas causados durante a exposição em atmosferas ricas em TDI ou MDI, durante o processo de manufatura, estes isocianatos também podem estar presentes no produto final, sendo este o ponto crítico na produção de materiais para contacto com alimentos (89). A presença destes compostos livres no produto final resulta de quantidades residuais de isocianatos que não reagiram, permanecendo no material mesmo após o processo de cura da resina (91). Deste modo, foram desenvolvidas medidas para controlar o risco associado à migração destes monómeros dos aglomerados de cortiça para os alimentos. Segundo o estabelecido pela Comissão Europeia (83), os materiais para contacto com alimentos não devem libertar isocianatos, nomeadamente os monómeros TDI e MDI e respetivos isómeros, em quantidades superiores a 1 mg/kg de material, no produto final.

Os isocianatos aromáticos não polimerizados que podem permanecer no produto final, após o processo de cura do PU, podem ainda reagir com a água e produzir aminas aromáticas primárias (AAPs) (92). Assim, os produtos que usam PU como aglutinante podem conter também 2,4 e 2,6-toluenodiamina (TDA) ou 4,4-metilenodianilina (MDA) provenientes da reação dos isocianatos com a água (Figura 16) (93). As AAPs, que surgem de PUs utilizados na produção dos aglomerados de cortiça, vão estar também presentes nos materiais utilizados no contacto com alimentos (94). Por serem consideradas perigosas para a saúde humana, as AAPs constam também na Regulamentação Europeia com restrições associadas, estando estabelecido que os materiais destinados ao contacto com alimentos não devem libertar uma quantidade detetável destes compostos (considerando um limite de deteção de 0,01 mg por kg de alimento ou simulador) (88).

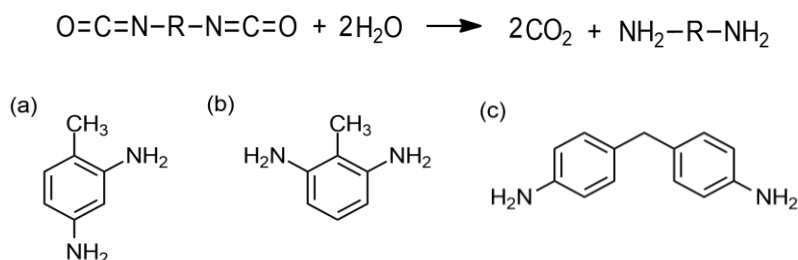


Figura 16 – Esquema reacional da produção de aminas aromáticas primárias a partir de diisocianatos aromáticos; Estruturas dos isómeros de toluenodiamina (TDA): (a) 2,4-TDA, (b) 2,6-TDA e metilenodianilina (MDA): (c) 4,4-MDA

Tendo em conta as restrições a que os isocianatos aromáticos e as AAPs estão sujeitas em materiais para contacto com alimentos, torna-se necessário uma monitorização destas substâncias por métodos de deteção e quantificação em aglomerados de cortiça (90,93). O método mais utilizado na quantificação destas substâncias é por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC), com deteção por fluorescência, com base nas Normas Europeias para a determinação de isocianatos e AAPs em materiais plásticos para contacto alimentar (95,96). Mais uma vez, utilizam-se normas referentes aos plásticos uma vez que não existem ainda normas específicas para materiais naturais como a cortiça.

No caso do TDI e do MDI, o método baseia-se na sua extração a partir do material destinado ao contacto com alimentos, sendo depois necessário um passo de derivatização dos grupos NCO, que são muito reativos, de forma a ser possível a sua quantificação (89). Utilizam-se normalmente aminas secundárias como 9-(N-metilaminometil)antraceno (MAMA) (Figura 17) e dibutilamina (DBA), que ao reagir com os isocianatos formam ureias sendo estas depois quantificáveis.

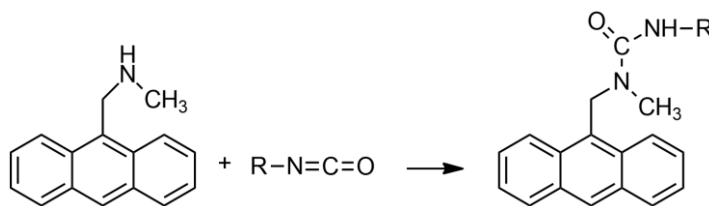


Figura 17 – Esquema reacional de isocianato com aminas secundárias (MAMA), com formação de ureias

Alguns autores reportaram ainda a utilização de outras técnicas de quantificação de TDI, como Cromatografia líquida-Espetrometria de massa (LC/MS) e Cromatografia gasosa-Espetrometria de massa (GC/MS), sendo a derivatização um passo comum (62,93). Para a quantificação das AAPs a norma Europeia remete também para a técnica de HPLC (95). Neste caso, a extração é feita no simulador B (ácido acético 3%), após a amostra de aglomerado estar em contacto com o mesmo nas condições indicadas na norma.

4.3.3 Análise sensorial

A análise sensorial avalia as propriedades de um material, que são perceptíveis pelos sentidos (visão, audição, gosto, olfato e tato), denominadas características organoléticas (97). É utilizada em diferentes campos, e define o perfil organolético de produtos relacionados por exemplo com alimentos, cosmética e farmacêutica. (98). Os métodos utilizados nos testes de análise sensorial consistem em deixar os materiais em contacto com

alguns alimentos ou simuladores e verificar se existe alteração das suas propriedades organoléticas, recorrendo a avaliadores bem definidos e a protocolos experimentais controlados. A percepção do impacto sensorial relacionado com os alimentos e os materiais com os quais estão em contacto ajuda não só a prevenir ou resolver problemas de organolética, mas também a seleccionar os materiais apropriados para a manutenção da integridade e qualidade dos alimentos (99).

As alterações sensoriais nos alimentos resultam da interação destes com os materiais com os quais estão em contacto (incluindo embalagens), ou da falha dos materiais em proteger a integridade e qualidade dos alimentos (97). Os testes de análise sensorial são realizados com os materiais em contacto com alimentos/simuladores respetivamente: alimentos aquosos (água), alimentos ácidos (sumo de laranja/ácido acético 0,2%), alimentos alcoólicos (10% etanol), alimentos gordurosos (manteiga sem sal ou óleo ou chocolate) (100). Os ensaios sensoriais contemplam análises ao odor e sabor dos alimentos, e os resultados são avaliados segundo uma escala de 0-4 valores (Tabela 4) mediante a intensidade da alteração verificada. São realizados durante 24h de contacto a 23°C. A maior dificuldade relacionada com a análise sensorial prende-se com o facto de existirem diferentes sensibilidades de percepção a alterações de odor e sabor entre os indivíduos (99). Para além disso, existem também diferenças na capacidade de descrever a alteração percecionada. O recurso à análise sensorial, em conjunto com técnicas analíticas é essencial na avaliação de materiais para contacto com alimentos (97). Baixas concentrações dos compostos responsáveis pela alteração das propriedades organoléticas dos alimentos podem mesmo não ser detetadas por técnicas analíticas mas, quando conjugados com os métodos sensoriais apropriados, as duas vertentes fornecem informação que ajuda a identificar a origem do problema (99).

Tabela 4 – Escala de intensidade da alteração organolética percecionada na análise sensorial de alimentos em contacto com materiais para contacto com alimentos

Valor da escala	Percepção verificada
0	Não perceptível
1	Perceptível
2	Odor suave / Alteração de sabor
3	Odor distinguível / Alteração de sabor
4	Odor forte /Alteração de sabor

Nos materiais aglomerados de cortiça, o odor inerente à cortiça é a maior problemática nos ensaios de análise sensorial. A transferência de sabores da cortiça para os alimentos levam a alterações de organolética e de composição dos alimentos. A densidade dos materiais utilizados (utilizar materiais com densidades mais baixas) e a origem da cortiça (com ou sem reciclados) podem ser diferentes abordagens que ajudem a melhorar este comportamento. Um outro método não relacionado com a formulação do produto propriamente dita é a lavagem prévia do material, que embora não elimine a transmissão de odores, ajuda a diminuir.

4.3.4 Análise de metais pesados

Os metais pesados são conhecidos como contaminantes perigosos para os organismos vivos, encontrando-se frequentemente presente nos ecossistemas (101). Uma das fontes de metais pesados é a própria água presente nos solos e que é captada pelas plantas, sendo esta uma das formas de entrada destes contaminantes nos organismos (102). As espécies vegetais têm a capacidade de remover e acumular metais pesados e, devido à presença de ácidos gordos na composição química da cortiça, mais precisamente na suberina, a cortiça torna-se um bom adsorvente de metais pesados (27).

Uma vez que a cortiça é um bom adsorvente de metais pesados, os materiais aglomerados de cortiça para contacto com alimentos têm de ser sujeitos também a análises a estes compostos (103). Entre os metais pesados que podem ser encontrados na cortiça estão o cobre, o chumbo, o zinco, o cádmio, o crómio (trivalente e hexavalente), o mercúrio e o níquel (19). Em materiais para contacto com alimentos, o teor global de metais pesados não deve ultrapassar os 100 ppm (81).

5. Objetivo

O objetivo deste trabalho é o desenvolvimento de novos materiais aglomerados de cortiça, aptos ao contacto com alimentos. Isto implica a produção de materiais com características que lhes permita obter a certificação para o contacto com alimentos, de acordo com a Regulamentação Europeia em vigor. O processo de certificação e todos os ensaios associados assegura a segurança do consumidor na utilização do material para o contacto com alimentos.

As matérias-primas utilizadas na produção dos aglomerados de cortiça, nomeadamente o aglutinante e a parafina, foram seleccionadas mediante um trabalho prévio feito com os fornecedores das mesmas. O fornecedor dos aglutinantes, tanto de base TDI como MDI, propôs a utilização de aglutinantes destinados ao contacto com alimentos e que tinham sido desenvolvidos por eles para esse efeito. Também a parafina utilizada para o revestimento dos materiais foi de grau alimentar. Testaram-se ainda diferentes técnicas de aglomeração de forma a verificar se os fatores que se fizeram variar influenciavam ou não o comportamento dos materiais nos testes a que têm de ser sujeitos para a verificação dos requisitos para o contacto com alimentos.

O desenvolvimento destes materiais requer um conhecimento prévio quer da legislação a ser cumprida, quer do comportamento espectável dos materiais de cortiça em resposta aos testes a que terão de ser sujeitos. A ausência de legislação específica para materiais de cortiça no que respeita a esta matéria, obriga ao recurso a outras legislações, nomeadamente destinadas aos materiais plásticos. Uma vez que a cortiça se trata de um material natural, ao contrário dos plásticos, a adaptação das mesmas normas a materiais de naturezas tão diferentes pode não ser linear. No entanto, neste momento ainda não há uma alternativa mais dirigida para os aglomerados de cortiça e que permita obter resultados mais enquadrados com as características destes materiais. Assim, considerando a regulamentação para materiais plásticos, é necessário testar os materiais aglomerados de cortiça destinados ao contacto com alimentos em termos de migrações globais, migrações específicas, metais pesados e análise sensorial. No que respeita à cortiça propriamente dita, era previsível o seu comportamento quando em contacto com gorduras, daí a seleção das condições de ensaio menos agressivas (dos ensaios de migração global) de forma a tentar melhorar o desempenho.

Na Figura 18 estão representados exemplos dos materiais aglomerados de cortiça, para contacto com alimentos, que foram desenvolvidos neste projeto. Todos os produtos finais representados são produzidos a partir de um dos dois materiais testados, e podem ser ou não revestidos com parafina. Os materiais destinam-se às mais diversas aplicações que vão desde o contacto indireto com os alimentos (individuais e bases de quentes) até ao contacto direto com os mesmos (taças e tábuas de corte).



Figura 18 – Materiais aglomerados de cortiça desenvolvidos para o contacto com alimentos: (A) Tabuleiro; (B) Individual e base de copos; (C) Bases de copos; (D) Individuais; (E) Bases de quentes; (F) Taça para fruta; (G) Tábua de corte; (H) Tapadeiras;

Capítulo II - Materiais e métodos

Neste capítulo descreve-se o protocolo experimental que foi utilizado para atingir o objetivo do trabalho, nomeadamente a produção de materiais aglomerados de cortiça, a sua caracterização e o estudo da sua compatibilidade com os requisitos para contacto com alimentos.

1. Produção dos materiais aglomerados de cortiça

Neste trabalho utilizaram-se os aglomerados brancos para produzir os materiais aglomerados de cortiça para contacto com alimentos. A produção de amostras foi realizada industrialmente uma vez que o modo e a eficiência de cura do aglutinante poderia ser um ponto crítico e decisivo do trabalho e a produção laboratorial não mimetiza fielmente a cura que ocorre a nível industrial. O tipo de aglutinante, a sua cura e a condições de aglutinação foram estudadas de forma a conseguir um material compatível com a certificação para contacto com alimentos e dentro das especificações pretendidas. A produção dos aglomerados brancos é realizada de acordo com o esquematizado na Figura 11 (Capítulo I), que embora represente um procedimento experimental a nível laboratorial segue todos os passos da produção industrial.

Foram produzidos dois materiais diferentes (A e B), tal como indicado na Tabela 5. Com o material A, que contém uma granulometria maior (grãos de 2-6 mm), foram produzidas amostras utilizando aglutinante PU de base TDI e amostras utilizando aglutinante de base MDI. Para além disso, foram ainda produzidas amostras revestidas com parafina. Com o material B, que contém uma granulometria inferior (grãos de 0,5-1 mm), foram apenas produzidas amostras com aglutinante PU de base TDI.

Tabela 5 – Amostras produzidas para cada um dos materiais A e B com os aglutinantes poliuretanos de base TDI e MDI e respetiva granulometria da cortiça utilizada. Apenas para o material A foram produzidas amostras revestidas.

Material	PU TDI	PU MDI	Revestimento com parafina
A (2-6 mm)	X	-	-
A (2-6 mm)	X	-	X
A (2-6 mm)	-	X	-
B (0,5-1 mm)	X	-	-

2. Caracterização dos materiais obtidos

2.1 Densidade aparente

A densidade aparente do material mede-se pela razão entre a sua massa e o volume, em kg/m^3 , com base na norma ASTM F1315 (104). As dimensões dos provetes foram medidas com um paquímetro digital com uma precisão de $\pm 0,01$ mm e as massas numa balança digital com uma precisão de $\pm 0,01$ g.

2.2 Tensão de rutura

A tensão de rutura é a tensão máxima aplicada no material até ele romper (na direção transversal), sendo utilizados provetes de 100 mm x 50 mm x 3 mm. Foi realizada num tensómetro Hounsfield (Metrotec, Espanha) com 50% força, extensão 500 mm (25 in) e velocidade 2810 mm/min, baseado na norma ASTM F152 (105). Após o rompimento do material registam-se o valor de tensão e alongamento máximos obtido.

2.3 Compressão e recuperação

O ensaio de compressão e recuperação permite determinar a compressibilidade do material e foi realizado num medidor de compressibilidade (Zwich, Alemanha) com provetes de 5 mm x 5 mm x 3 mm, com base na norma ASTM F36 (106). O material é deixado sobre pressão de 100 *psi* com um calcador de 28,7 mm de diâmetro, durante 60s e avalia-se a percentagem de compressibilidade, ou seja, a diferença entre a espessura antes e após aplicar a pressão. Após os 60s retira-se a pressão aplicada e regista-se o valor da espessura após 60s de recuperação.

2.4 Estabilidade dimensional (absorção de água)

A estabilidade dimensional por absorção de água é determinada segundo um método interno baseado na norma VDA 675-301. Utilizam-se provetes com 100 mm x 50 mm x 3 mm, aos quais se medem a espessura e a massa. Após imersão total dos provetes em água durante 24h a 23°C e, já depois de removidos da água, após 24h de estabilização à

temperatura ambiente, são realizadas novas medições à espessura e massa dos mesmos. No total, são então realizadas três medições: inicialmente, após 24h de imersão (Δpeso1 e Δesp1) e, posteriormente, após 24h de recuperação (Δpeso2 e Δesp2).

2.5 Integridade em água a ferver

O teste de avaliação da integridade do material é realizado com provetes de 100 mm x 50 mm x 3 mm. Os provetes são colocados durante 3h em água a ferver, baseado na norma ASTM D545 (107). É feita uma análise visual ao provete (nomeadamente se há ou não desagregação do material).

2.6 Análise termogravimétrica (TGA)

Os ensaios de análise termogravimétrica (TGA) foram realizados num calorímetro Rheometric Scientific STA 625 com rampa de aquecimento de 10°C/min e fluxo de azoto de 20 cm³/min. Cerca de 8 mg de amostra do material A e 4 mg do material B foram colocadas em cadinhos de alumínio abertos e expostas a uma variação de temperatura de 30°C a 600°C. Foi medida a perda de massa dos materiais ao longo do tempo, à medida que a temperatura aumenta.

3. Verificação dos requisitos para contacto com alimentos

Os ensaios de verificação de requisitos para o contacto com alimentos de migração global, migração específica (aminas aromáticas primárias), análise sensorial e metais pesados foram realizados num laboratório externo¹. Uma vez que se pretende a certificação dos materiais para o contacto com alimentos, os ensaios realizaram-se num laboratório acreditado para o efeito. Por este motivo a confidencialidade de alguns passos das técnicas utilizadas limitam os pormenores na descrição dos materiais e métodos.

¹ O laboratório em questão não pode ser revelado por questões de confidencialidade.

3.1 Ensaio de migração global

A metodologia seguida para a realização dos ensaios de migração global baseia-se na norma europeia EN 1186-1, 3 e 15 para materiais plásticos (108–110). Os ensaios de migração global foram realizados durante 2h a 40°C. Os materiais são colocados com uma área de contacto de 1 dm² de amostra para 100 mL de simulador. Foram utilizados os simuladores A (etanol 10%), B (ácido acético 13%) e D2 (óleo vegetal), substituído por isooctano e etanol 95% pela impossibilidade de testar a cortiça com óleos. Estes simuladores são os utilizados para testar a compatibilidade dos materiais que se destinam ao contacto com todo o tipo de alimentos. Os resultados do ensaio indicam a quantidade de substâncias não voláteis que migram do material para o simulador, sendo esta determinada por evaporação do solvente e pesagem do extrato seco. São expressos em $\text{mg}_{\text{substâncias}}/\text{dm}^2_{\text{material}}$.

3.2 Ensaio de migração específica

Os ensaios de migração específica foram realizados para as substâncias toluenodisocianato (TDI), difenilmetilendisocianato (MDI) e aminas aromáticas primárias (AAP). Com estes ensaios pretende-se determinar a quantidade destas substâncias por mg de material ou simulador, respetivamente. Os ensaios de migração dos isocianatos foram realizados segundo a norma internacional ISO 14896 (95), pelo método de adição de padrão, que determina o teor de isocianatos em materiais plásticos. A extração de TDI e MDI foi feita com diclorometano (DCM), usando 0,05 g de amostra de aglomerado por mL de DCM. A solução de derivatização foi preparada com 9-(Nmetilaminometil)- antraceno (MAMA) em DCM numa concentração de $0,26 \times 10^{-3}$ g/mL. Para cada amostra foram preparados 4 padrões com concentrações entre 0,005 ppm e 0,040 ppm e ainda um branco (sem adição de padrão). Para a quantificação utilizou-se um equipamento de HPLC da marca Hitachi L2200 com uma coluna C18 (250 mm x 4,6 mm, tamanho de partícula 5 µm, tamanho de poro 120 Å), e um detetor de fluorescência Hitachi L2485 com comprimento de onda de excitação 254 nm e 412 nm de emissão. Em ambos os casos a fase móvel consistiu em acetonitrilo/água (3% trietilamina) 80/20 (v/v), com pH ajustado a 3,0 com ácido fosfórico, a uma taxa de 2 mL/min.

A quantificação de AAPs foi realizada por HPLC-MS-MS, segundo a norma EN 13130 (95). O material foi colocado em contacto com a solução aquosa do simulador ácido acético 3% apenas com uma face em contacto, e não por imersão total, num *ratio* de 6 dm² de amostra para 1L de simulador alimentar. O simulador que esteve em contacto com as amostras do material foi submetido a um análise de HPLC-MS-MS para identificação e quantificação das AAPs presentes. Mais pormenores acerca do método utilizado não foram disponibilizados pelo laboratório responsável pela execução do ensaio.

3.3 Análise sensorial

A análise sensorial foi realizada de acordo com a norma DIN 10955 (100). Esta metodologia requer a participação de pelo menos 6 avaliadores treinados para determinação de sabores e deteção de alteração de odor em alimentos causados por materiais em contacto. Utilizaram-se amostras de 6 dm² para 1L de simulador (apenas com uma face em contacto), e são deixadas em contacto durante 24h a 23°C. Os simuladores utilizados foram a água e o chocolate. Foi ainda avaliado o odor inerente dos materiais. Os resultados são avaliados segundo a escala de intensidades (0-4 valores), sendo que o valor mínimo aceitável para que um material possa estar em contacto com os alimentos é de 2,5, e a partir de uma avaliação de 2 a alteração tem de ser descrita qualitativamente pelo avaliador.

3.4 Quantificação de metais pesados

Os metais pesados foram quantificados nos materiais aglomerados de cortiça por Espectroscopia de Absorção Atómica (AAS) em forno de grafite e por vapor frio. Para a quantificação dos metais Crómio, Cádmio e Chumbo, 5g de amostra foram reduzidas a cinzas e acidificadas. Para a quantificação de Mercúrio, foram utilizadas 10g de amostra em contacto com ácido nítrico durante 24h à temperatura ambiente. Para a quantificação foi utilizado um método interno do laboratório responsável pela análise.

Capítulo III – Resultados e Discussão

1. Produção de amostras e caracterização dos materiais

As amostras de aglomerados de cortiça destinadas ao contacto com alimentos foram produzidas industrialmente. O aglutinante utilizado para a sua produção foram PUs de base TD e MDI, com polióis de natureza poliéter. Estes aglutinantes estão certificados para o contacto com alimentos. Assim, os aglutinantes utilizados neste trabalho contêm um teor de isocianatos inferior ao aglutinante utilizado na empresa para produção de outros materiais (até 5% de isocianatos), para além de conter também um teor de aditivos, nomeadamente plastificantes, inferior, uma vez que estes podem afetar o cumprimento dos limites de migrações para contacto com alimentos por parte do materiais em estudo. Apesar destes aspetos serem declarados pelo fornecedor, é sempre necessário que sejam verificados no produto final uma vez que a manipulação durante a produção dos materiais e a cura do aglutinante podem influenciar os resultados dos testes realizados posteriormente. Para além de cumprir estes requisitos específicos para o contacto com alimentos, o aglutinante tem também de cumprir abrangentes a todos os aglutinantes utilizados na produção de um aglomerado de cortiça com as características físicas e mecânicas requeridas pela especificação do produto, como a ausência de água e a viscosidade ($<6000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$).

Para além do aglutinante, também se variaram alguns parâmetros do processo de produção de aglomerados de modo a avaliar a influência desses parâmetros na certificação dos produtos. O tempo de mistura dos ingredientes no misturador, o tempo de cura do aglutinante na estufa, o tempo de estabilização dos materiais após serem desmoldados e a quantidade de água foram os fatores estudados de modo a tentar perceber de que forma é que estes afetariam as propriedades dos materiais.

O método utilizado para a planificação desta etapa foi o “Desenho de experiências pelo método de *Taguchi*” (111). Este método permite reduzir o número de ensaios necessários para se otimizarem todas as variáveis consideradas. Deste modo, os quatro fatores variaram em 3 níveis, sendo o primeiro nível de cada fator (níveis 1, a, i e x) correspondente aos valores *standard* utilizado nas formulações e os dois níveis seguintes correspondentes a valores sucessivamente crescentes (Figura 19).

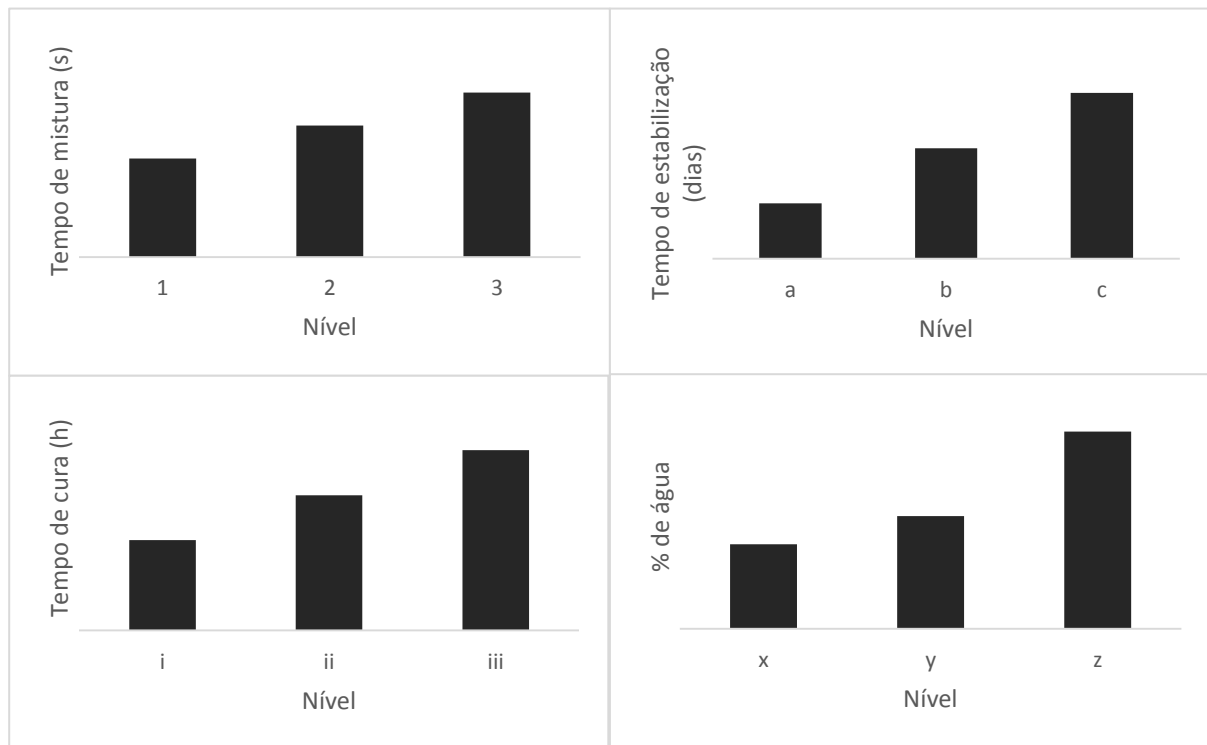


Figura 19 - Variações dos níveis dos 4 fatores que foram alterados para a realização das experiências do material A.

Uma vez que se trata de uma variação de quatro fatores com três níveis cada um, fez-se uma matriz de *Taguchi* L9 para o material A, representada na Tabela 6. A matriz L9 origina 9 experiências/amostras que são iguais no tipo de cortiça e no aglutinante (são todas baseadas no material A) mas com diferentes combinações dos fatores considerados.

Tabela 6 – Matriz L9 do método de *Taguchi* para o material A, com a distribuição das condições para a realização das 9 experiências

Experiência	Tempo de mistura (s)	Tempo de cura (h)	Tempo de estabilização (dias)	% de água
A1	1	i	a	x
A2	1	ii	b	y
A3	1	iii	c	z
A4	2	i	b	z
A5	2	ii	c	x
A6	2	iii	a	y
A7	3	i	c	x
A8	3	ii	a	z
A9	3	iii	b	y

As 9 experiências diferentes realizadas para o material A eram expectáveis de afetar o grau de cura do aglutinante utilizado, uma vez que se alteraram parâmetros do processo de produção do aglomerado. O aumento dos tempos de cura e de estabilização influenciam a quantidade de isocianato livre no produto final pois podem determinar a extensão da reação de síntese do PU. Por outro lado, a quantidade de água na formulação também está implicado no facto de esta poder reagir com o isocianato livre e assim diminui-lo no produto final. No entanto, visto que esta reação leva à produção de AAPs e também devido à dificuldade de remoção do excesso de água dos materiais aglomerados de cortiça após serem desmoldados, a água não deve representar mais do que 4-5%, em massa, da formulação total.

Um procedimento semelhante foi realizado para um outro material (material B) que também é utilizada para a produção de materiais para o contacto com alimentos. O material B sobre um processo de cura por alta frequência (micro-ondas), ao contrário do material A cujo processo de cura é realizado em estufa convencional (por aumento de temperatura). Como, no caso da cura por micro-ondas o tempo de cura é um parâmetro que não pode ser alterado, para o material B apenas se variaram três fatores (o tempo de mistura, de estabilização e a quantidade de água) excluindo-se o tempo de cura. Por este motivo, para o material B fez-se uma matriz L4 (Tabela 7). A matriz L4 pressupõe apenas a variação de três fatores com dois níveis cada um. O facto de os materiais serem produzidos com recurso a diferentes processos de cura pode também ajudar a compreender se os dois métodos influenciam os resultados obtidos nos testes posteriores realizados aos materiais.

Tabela 7 - Matriz L4 do método de *Taguchi* utilizada para o material B, com a distribuição das condições para a realização das 4 experiências

Experiência	Tempo de mistura (s)	Tempo de estabilização (dias)	% de água
B1	1	a	x
B2	1	b	y
B3	2	a	y
B4	2	b	x

1.1 Caracterização dos materiais

Foram realizados ensaios mecânicos a todas as amostras quer do material A como do B. Para cada ensaio foram tidos em conta os valores de especificação que são considerados internamente para cada um dos materiais, como referência para os resultados obtidos.

1.1.1 Material A

Todas as amostras do material A (A1-A9) apresentam valores de densidade acima do limite mínimo estipulado pela especificação interna do produto (Figura 20 A). A mudança do aglutinante (para um com as características para contacto com alimentos) manteve a densidade dos materiais dentro dos limites especificados. Para verificar se existiam diferenças significativas entre as amostras realizou-se uma ANOVA tendo-se verificado que as amostras eram diferentes entre si. Posteriormente, realizou-se um teste T Student para comparar cada uma das amostras com o resultado obtido na amostra controlo (produzida com o aglutinante normalmente utilizado e com a formulação padrão, igual à da amostra A1), considerando um nível de significância de 0,5. Apenas as amostras A2 e A8 são significativamente diferentes da amostra controlo ($p < 0,05$), sendo que nas restantes não se verificam diferenças significativas.

Relativamente aos ensaios de tensão de rutura, também todas as amostras A1-A9 se encontravam dentro da especificação para o material, ou seja, acima do limite mínimo requerido (Figura 20 B). As amostras A2, A3, A4, A6 ($p < 0,05$) e A8 ($p < 0,01$) obtiveram valores de tensão de rutura significativamente diferentes do resultado obtido para a amostra controlo. Na generalidade, as amostras com o novo aglutinante melhoraram a resistência à rutura uma vez apenas as amostras com resultados de tensão de rutura mais baixos tiveram um comportamento semelhante às amostras controlo.

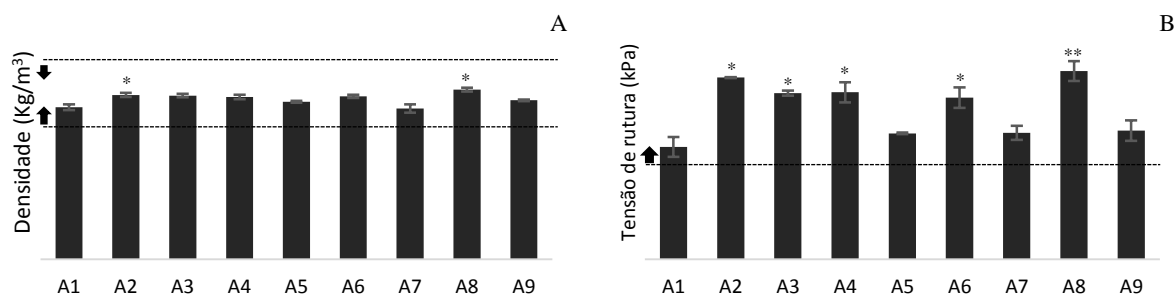


Figura 20 – Representações gráficas dos resultados obtidos para as amostras do material A (A1-A9): densidade (A) e Tensão de rutura (B), e respetivos desvios padrão. As linhas a tracejado marcam os limites aceites pela especificação do produto. As diferenças entre o resultado obtido para cada amostra e o resultado obtido no controlo estão indicados como: * $p < 0,05$ e ** $p < 0,01$.

Nos testes de compressão as algumas amostras do material A apresentaram resultados inferiores ao valor mínimo estabelecido pela especificação do produto de referência. Como se observa na Figura 21, as amostras A2, A3, A4, A6 e A8 não cumprem a especificação relativamente à percentagem de compressão. Para além disso, todas as amostras exceto a amostra A9 são significativamente diferentes da amostra controlo. Estes resultados evidenciam que a substituição do aglutinante afetou a capacidade de compressão do material tornando-o significativamente menos compressível, uma vez que todas as amostras obtiveram valores inferiores ao controlo. Isto pode dever-se ao facto do aglutinante utilizado não conter plastificantes na sua composição, ao contrário do aglutinante utilizado na amostra controlo, sendo que esta ausência de plastificantes está relacionada com a sua compatibilidade para o contacto com alimentos. Também na Figura 21 se encontram representados os resultados obtidos para a percentagem de recuperação das amostras do material A. Ao contrário do que aconteceu nos ensaios de compressão, neste caso todas as amostras se encontram acima do limite mínimo especificado. Mais ainda, não se verificam diferenças significativas entre as amostras A1 a A9 e a amostras controlo. Assim, embora a alteração do aglutinante tenha levado a alterações significativas nas capacidades de compressão das amostras, o mesmo não aconteceu para a capacidade de recuperação. Uma vez que a capacidade de recuperação do aglomerado está relacionada com a resiliência da cortiça e não tanto com propriedades do aglutinante, as amostras não perdem essa característica.

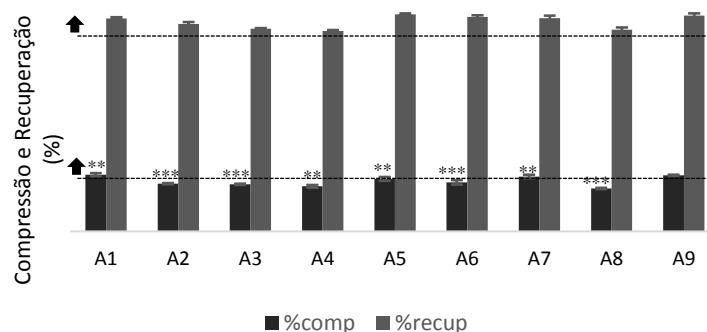


Figura 21 – Representação gráfica dos resultados obtidos para as amostras do material A (A1-A9) relativamente aos ensaios de compressão e recuperação e respetivos desvios padrão. As linhas a tracejado marcam os limites aceites pela especificação do produto. As diferenças entre o resultado obtido para cada amostra e o resultado obtido no controlo estão indicados como: **p < 0,01 ***p < 0,001.

Os ensaios de estabilidade dimensional por absorção de água permitem determinar as variações de dimensão que o material sofre quando colocado imerso em água à temperatura ambiente, informando acerca da capacidade relativa do material absorver água e, posteriormente, de a libertar. Após imersão durante 24h, as amostras do material A aumentam, em média, 68% do seu peso, e 4% da espessura (

Figura 22, Δpeso1 e Δesp1). O ensaio de estabilidade dimensional não faz parte dos ensaios necessários para a especificação do material, apenas foi realizado para obter informação acerca do seu comportamento nestas condições. Por este motivo, não existem limites especificados comparativos para este ensaio no caso do material A. Depois de imersão em água durante 24h, e após 24h a temperatura ambiente (Δpeso2 e Δesp2), as amostras do material A apresentam apenas um aumento de peso de 4% e 3% de espessura. Ou seja, o material é capaz de libertar em média 94% da água que absorveu, após 24h à temperatura ambiente. Comparativamente com as amostras controlo, não se verificam diferenças significativas nem após as amostras serem retiradas da imersão em água, nem após o período de estabilização.

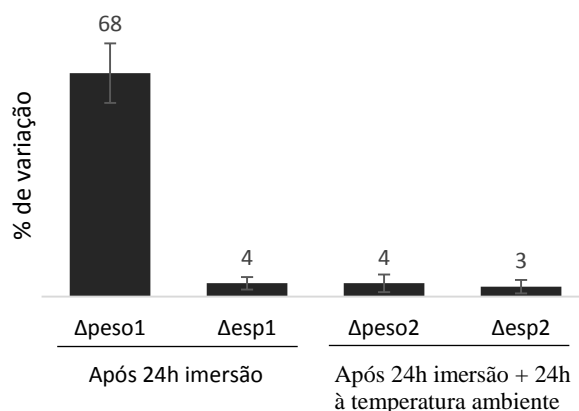


Figura 22 - Representação gráfica dos valores médios obtidos para as amostras do material A relativamente aos ensaios de estabilidade dimensional, por absorção de água, e respetivos desvios padrão.

Nos ensaios de integridade do material avaliou-se qualitativamente (visualmente) o nível a integridade do material após subtido a esta condição extrema. Nenhuma das amostras do material A apresentou desagregação após subtidas durante 3h a água em ebulição, respeitando assim a especificação do produto assemelhando-se às amostras controlo (sem desagregação). A Figura 23 representa uma das amostras do material A após o ensaio, sendo que todas as amostras tinham um aspeto semelhante a nível macroscópico.

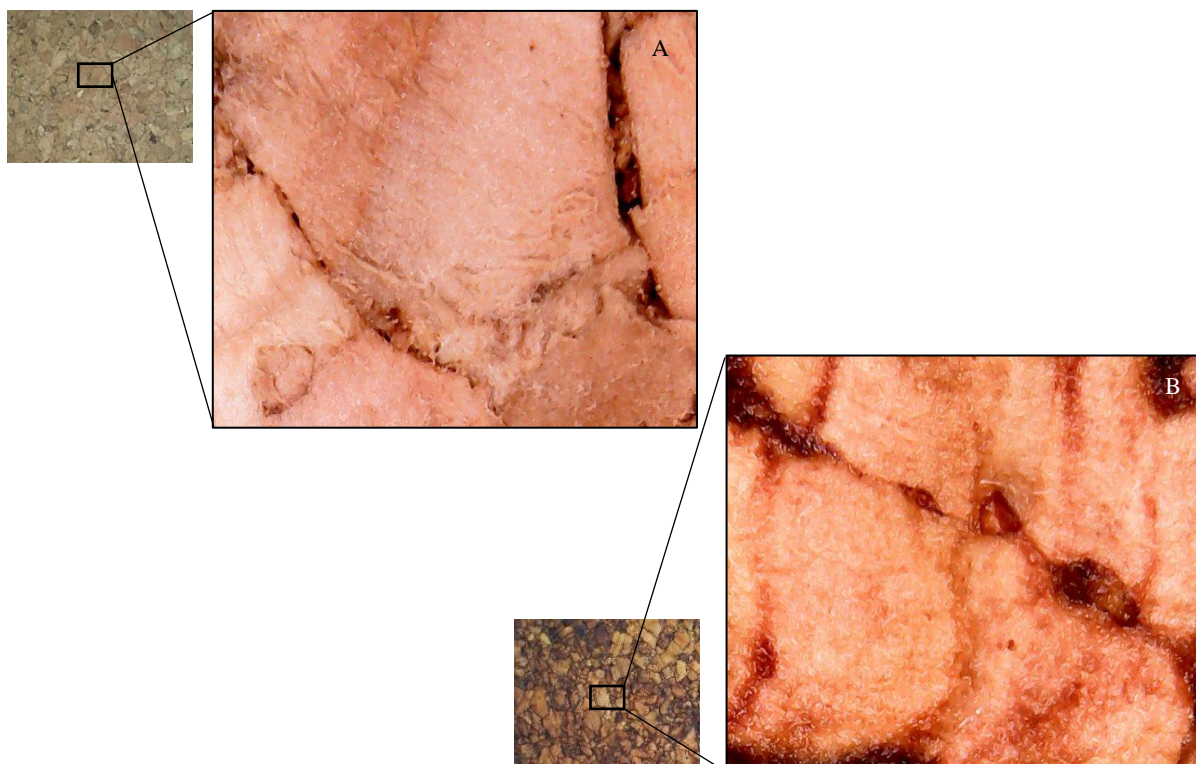


Figura 23 – Aspeto macroscópico e com ampliação à lupa do material A antes (A) e depois (B) de serem submetidas ao ensaio com a água em ebulição. Após o contacto com a água em ebulição durante 3h, as amostras mantêm a integridade não apresentando sinais de desagregação.

A caracterização térmica do material foi realizada com recurso a análise termogravimétrica (TGA). A decomposição térmica do material de cortiça iniciou-se perto dos 250°C, o que vai ao encontro dos resultados da literatura (55) (Figura 24). Após esta temperatura, inicia-se uma perda de massa mais acentuada até perto dos 450°C. No gráfico da primeira derivada da curva de TGA (DTGA, Figura 24) é possível observar a taxa de reação durante a degradação térmica do material. O ponto máximo do gráfico da DTGA é de 431°C, o que significa que esta é a temperatura em que o material apresenta uma maior taxa de decomposição. Após se atingirem os 600°C, o material A perdeu um total de 81% da sua massa, restando ainda 19% de material que ficou reduzido a cinzas.

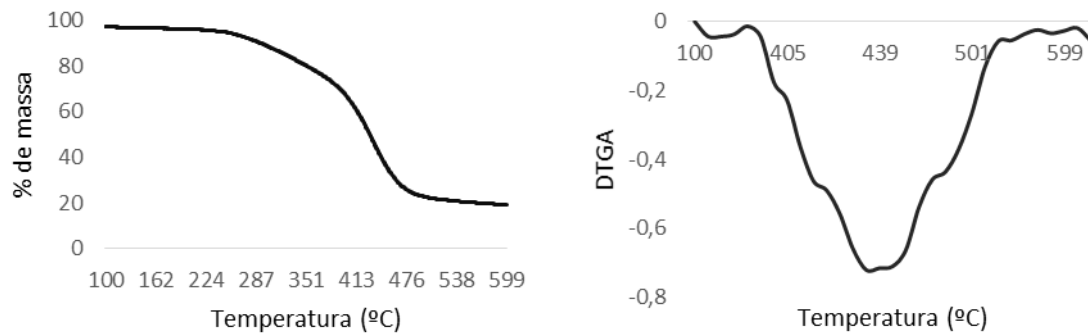


Figura 24 – Representações gráficas da curva de TGA do material A e da sua primeira derivada (DTGA), respetivamente.

1.1.2 Material B

O mesmo procedimento foi seguido para o tratamento dos dados obtidos nos ensaios mecânicos do material B (nomeadamente o tratamento estatístico). Assim, nos testes de determinação de densidade todas as amostras (B1-B4) se encontram acima do limite de especificação estipulado para este material relativamente a este parâmetro (Figura 25). Mais ainda, não se verificam diferenças significativas entre os resultados das amostras do material B e a amostra controlo deste material. Também nos ensaios de tensão de rutura para o material B, todas as amostras se encontravam dentro de especificação (acima do mínimo requerido). As amostras B1, B3 e B4 mostraram-se significativamente diferentes da amostra controlo. Tal como aconteceu com o material A, apesar do aglutinante utilizado nestas amostras não influenciar de forma muito significativa a densidade do material, aumenta a tensão de rutura na maioria dos materiais, o que se torna numa vantagem.

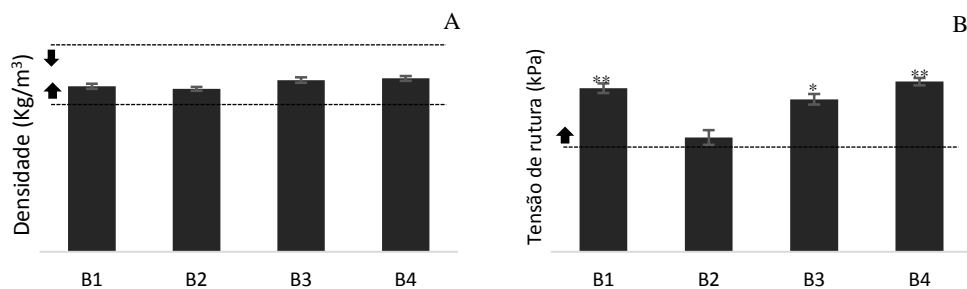


Figura 25 - Representações gráficas dos resultados obtidos para as amostras do material B (B1-B4): densidade (A) e Tensão de rutura (B), e respetivos desvios padrão. As linhas a tracejado marcam os limites aceites pela especificação do produto. As diferenças entre o resultado obtido para cada amostra e o resultado obtido no controlo estão indicados como: * $p < 0,05$ e ** $p < 0,01$.

Relativamente aos ensaios de compressão e recuperação todas as amostras do material B se encontravam dentro dos limites especificados para ambos os testes. No caso dos ensaios de compressão, não se verificam diferenças entre os resultados obtidos nas amostras do material B e a amostra controlo do mesmo material, embora os valores tenham sido todos inferiores (Figura 26). Note-se que no caso das amostras do material A os resultados obtidos também foram inferiores à amostra controlo, embora as diferenças encontradas tenham sido significativas. Relativamente aos ensaios de recuperação, apenas a amostra B3 não apresenta diferença relativamente ao controlo, sendo que as restantes são significativamente superiores.

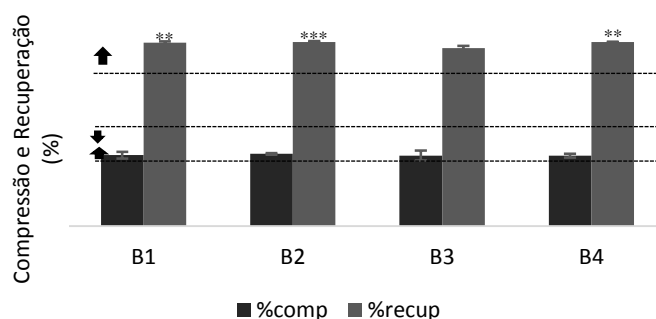


Figura 26 - Representação gráfica dos resultados obtidos para as amostras do material B (B1-B4) relativamente aos ensaios de compressão e recuperação e respetivos desvios padrão. As linhas a tracejado marcam os limites aceites pela especificação do produto. As diferenças entre o resultado obtido para cada amostra e o resultado obtido no controlo estão indicados como: ** $p < 0,01$ *** $p < 0,001$.

Nos ensaios de estabilidade dimensional, o material B, após imersão durante 24h, aumenta, em média, 131% do seu peso, e 2% da espessura (

Figura 27, Δpeso1 e Δesp1). Depois de imersão em água durante 24h, e após 24h a temperatura ambiente (Δpeso2 e Δesp2), as amostras do material B têm um aumento de peso de 29% e 1% de espessura. Ou seja, o material é capaz de libertar em média 78% da água que absorveu, após 24h à temperatura ambiente. O material B (grão mais pequeno) tem uma capacidade de absorção de água superior ao material A (grau maior) e ao mesmo tempo tem uma maior dificuldade em libertar a água que absorveu. Comparativamente com as amostras controlo, não se verificam diferenças significativas nem após as amostras serem retiradas da imersão em água, nem após o período de estabilização.

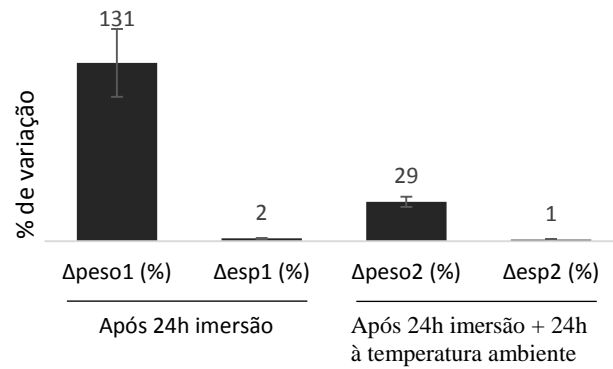


Figura 27 - Representação gráfica dos valores médios obtidos para as amostras do material B relativamente aos ensaios de estabilidade dimensional, por absorção de água, e respetivos desvios padrão.

Nos ensaios de integridade do material em água em ebulição, o material B não apresentou desagregação, tal como aconteceu com o material A. Assim, as amostras do material B assemelharam-se às amostras controlo do mesmo material. Na Figura 28 estão representadas as amostras do material B antes e após serem submetidas à água em ebulição. Visualmente é facilmente perceptível a diferença de granulometria entre os materiais A (Figura 23) e B (Figura 28).

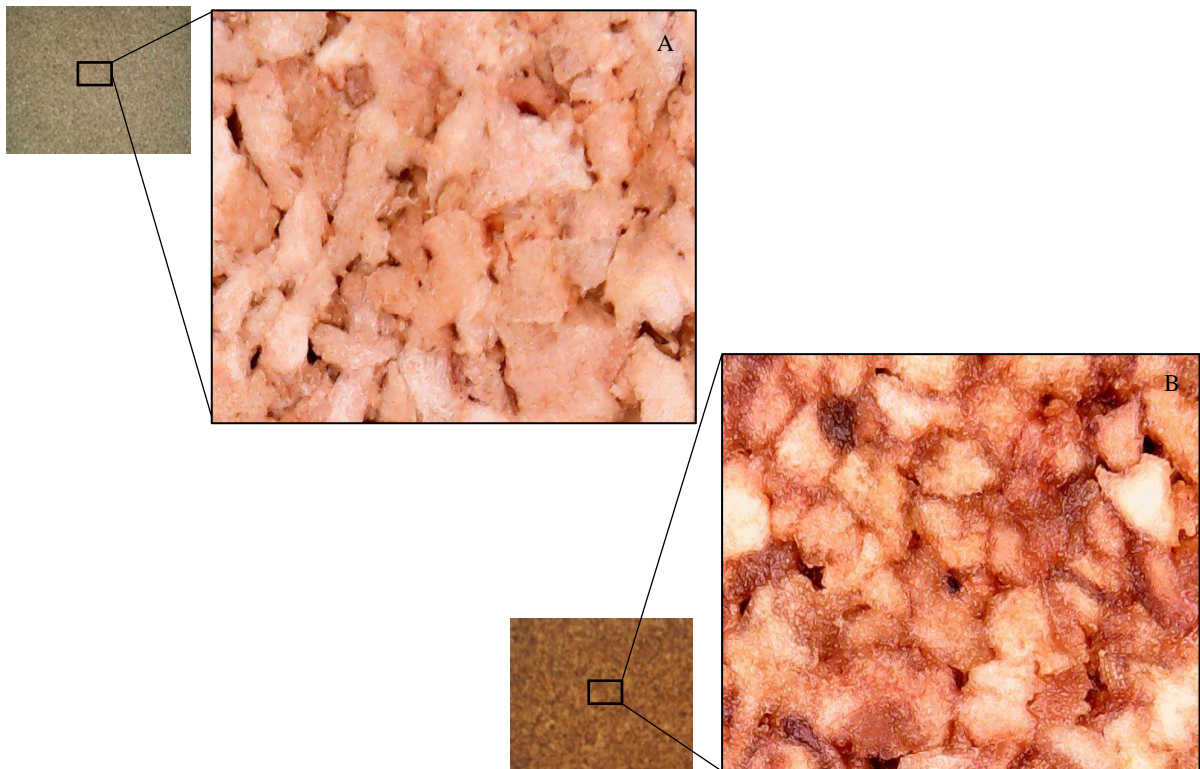


Figura 28 - Aspeto macroscópico e com ampliação à lupa do material B antes (A) e depois (B) de serem submetidas ao ensaio com a água em ebulição. Após o contacto com a água em ebulição durante 3h, as amostras matem a integridade não apresentando sinais de desagregação.

No que respeita à caracterização térmica do material B, também foi realizada uma análise termogravimétrica (TGA), e a partir da curva desta análise calculou-se a primeira derivada (Figura 29). Tal como aconteceu no caso do material A, a decomposição térmica do material B iniciou-se perto dos 250°C e aumenta à medida de que a temperatura aumenta até aos 450°C. A perda total de massa até aos 600°C foi de 85%. Como se verifica na representação da primeira derivada (DTGA), aos 456°C o material apresenta a maior taxa de decomposição térmica.

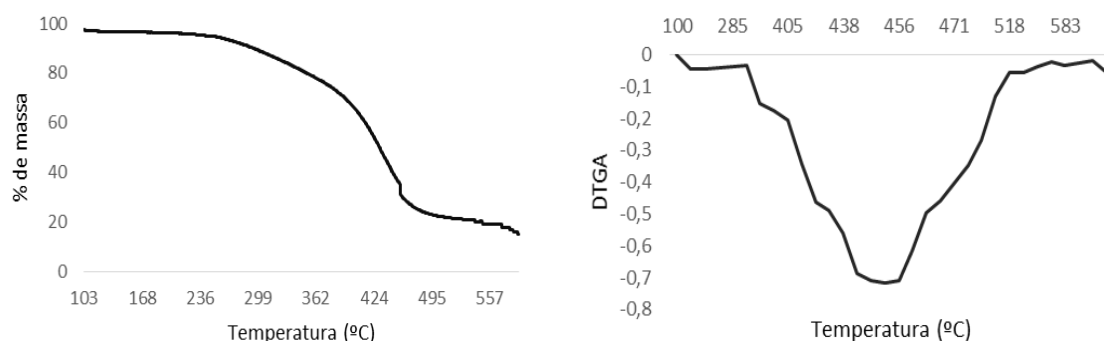


Figura 29 - Representações gráficas da curva de TGA do material B e da sua primeira derivada (DTGA), respetivamente.

Com base nos resultados apresentados nesta secção procedeu-se à elaboração da ficha de especificação dos materiais (Tabela 8). Esta ficha de especificação limita o intervalo de valores em que são aceitáveis que estejam os resultados dos testes mecânicos que serão realizados periodicamente na empresa aquando da produção destes materiais. O resultado da análise termogravimétrica não é incluído na especificação do produto, no entanto, uma vez que a decomposição térmica de ambos os materiais ocorre a partir dos 200°C-250°C, estes materiais podem ser utilizados até estas temperaturas sem decomposição. Para uma aplicação em contacto com alimentos nas condições estudadas neste trabalho (a 40°C) fica assegurado que o material não se degradará.

Tabela 8 – Especificações dos materiais A e B de acordo com os resultados mecânicos obtidos em cada um.

Parâmetro	Material A	Material B
Densidade (kg/m³)	210-270	170-240
Tensão de rutura (kPa)	≥ 400	≥ 400
Compressão (%)	20-40	30-50
Recuperação (%)	≥ 75	≥ 75
Integridade em água a ferver	Não desagrega	Não desagrega

2. Verificação dos requisitos para o contacto com alimentos

2.1 Materiais A e B

2.1.1 Testes de migração global

Os testes de migração global foram realizados colocando as amostras dos materiais A e B em contacto com os simuladores alimentares, durante 2h a 40°C (que simula utensílios sujeitos a uma utilização à temperatura ambiente). Nestes ensaios pretende-se determinar a quantidade de substâncias não voláteis que é transferida do material para os alimentos, neste caso representados pelos simuladores, quando postos em contacto direto.

Os resultados obtidos nos ensaios de migração global encontram-se na Tabela 9. O material A obteve resultados de migração global concordantes com o limite estipulado para materiais em contacto com alimentos, de 10 mg/dm², para todos os simuladores. Assim, segundo o Regulamento 10/2011 (83), este material pode estar em contacto com todo o tipo de alimentos considerando o teste de migração global. No entanto, são necessários os resultados dos outros testes para a verificação de todos os requisitos para o contacto com alimentos. Os simuladores isooctano e etanol 95% substituem o simulador D2 (óleo vegetal), representando um carácter equivalente a este e um carácter mais severo, respetivamente. Deste modo, com o simulador etanol 95% foi onde ocorreu maior migração global de substâncias de ambos os materiais (A e B) uma vez que sobrestima o efeito da utilização do simulador D2 nos ensaios de migração global (112). Por outro lado, o resultado obtido com o isooctano assemelha-se mais àquele que seria de esperar com o óleo vegetal.

Tabela 9 – Quantidade global de substâncias que migra por área de material testado (mg/dm²). Ambos os materiais (A e B) foram testados com os simuladores A (etanol 10%), B (ácido acético 3%) e D2 (etanol 95% e isooctano).

	Material A	Material B	Limite (mg/dm ²)
Etanol 10%	2,4	4,3	10
Ácido acético 3%	5,6	7,1	10
Isooctano*	0,6	0,2	10
Etanol 95%*	8,4	15	10

* Simuladores que substituem o simulador D2 (óleo vegetal), representativos de alimentos gordos.

O material B apresentou, para o etanol 95% um valor de migração global superior ao permitido pela comissão europeia (15 mg/kg). Quando, para o simulador alimentar D2, ou seus substitutos etanol 95% e isooctano, se verificam valores superiores aos limites de migração, aplicam-se fatores de correção ao resultado de migração obtido (83). A aplicação dos fatores de correção baseia-se na divisão do resultado obtido acima do limite por 2, 3, 4, e assim sucessivamente até se obter um valor que se encontre abaixo do limite máximo (Anexo I). No caso do material B, o valor de 15 mg/kg foi dividido por 2, o que representa um fator de redução de X/2, passando a ser de 7,5 mg/kg. Este fator de redução implica restrições de utilização para o material. Assim, está de acordo com a regulamentação Europeia para o contacto com alimentos exceto para uma utilização direta com alimentos ricos em gordura, nomeadamente:

04.02 C.I. – Fruta transformada: conservadas em meio oleoso.

04.03 C – Frutos de casca rija (amendoins, castanhas, amêndoa, avelãs, nozes, etc.): em forma de pasta ou creme.

04.05 D.I. – Produtos hortícolas transformados: conservados em meio oleoso.

05.01 – Gorduras e óleos animais e vegetais, naturais ou preparados (incluindo a manteiga de cacau, a banha e a manteiga fundida).

06.01 B.I. – Peixes: conservados em meio oleoso.

06.02 B.I – Crustáceos e moluscos (incluindo ostras, mexilhões e caracóis): sem concha ou carapaça, ou transformados, conservados ou cozinhados com concha ou carapaça em meio oleoso.

06.03 C – Carnes de todas as espécies zoológicas (incluindo aves de capoeira e caça): marinados em meio oleoso.

07.04 D.II – Queijos: conservados em meio oleoso.

08.04 B – Molhos: de carácter gorduroso como maionese e molhos derivados, cremes para saladas, óleos à base de coco e outras emulsões do tipo óleo em água.

08.15 – Especiarias e condimentos em meio oleoso, tais como pasta de caril.

Estas restrições limitam a aplicação do material B, no entanto, foi a melhor condição conseguida devido ao comportamento da cortiça na presença de gorduras e, por outro lado, à aplicação das normas para plásticos a um material natural. Os métodos aconselhados pela norma, assim como os limites estabelecidos adequam-se aos materiais plásticos (sintéticos) e não às características particulares da cortiça. Em suma, nos testes de migração global,

conseguiram-se obter resultados de acordo com a regulamentação existente para contacto direto com alimentos do material A, e para o material B foi necessário considerar as restrições aplicadas à sua utilização devido ao valor de migração global para o simulador etanol 95% ter excedido o limite permitido. O ensaio de migração global realizado nestas condições experimentais certifica o material para uma aplicação no contacto com alimentos à temperatura ambiente, por curtos períodos de tempo (2h a 40°C) e pressupondo um uso repetido do material. O uso repetido implica que o material seja lavado três vezes antes de ser testado, sendo a quantidade de substâncias que migrou determinada apenas na quarta lavagem com o simulador. Isto pretende simular uma utilização mais ou menos continuada do material e não apenas uma utilização esporádica.

O resultado obtido com o simulador etanol 95% (que é um dos substitui o simulador D2 de óleo vegetal), principalmente para o material B, evidencia o comportamento da cortiça na presença de gorduras que, tal como previsto, foi superior ao obtido com os simuladores aquosos. Devido à sua riqueza em compostos extratáveis, nomeadamente lipofílicos, a cortiça quando em contacto com simuladores como o etanol 95% liberta quantidades destas substâncias que excedem os limites legais. Deste modo, os extratáveis da cortiça, que podem ser uma mais-valia em áreas como a cosmética, tornam-se numa dificuldade nesta temática de contacto alimentar. Comparativamente, o material A tende a ter um melhor comportamento (liberta menos substâncias) do que o material B. Como indicado no capítulo II-Materiais e Métodos, o material B tem um grão mais fino, e como tal é mais propenso a libertar extratáveis para o simulador.

Os materiais A e B podem dar origem a artigos como individuais, taças de fruta, tábua de corte (utilização à temperatura ambiente), bases de copos, bases de quentes, tapadeiras e outros utensílios de cozinha. Alguns destes utensílios, mesmo que não sejam produzidos com o intuito de estar em contacto com os alimentos, são, na ótica das entidades reguladoras, suscetíveis de poder estar em contacto por parte do consumidor. Daí a necessidade da sua certificação. É de salientar que todos os artigos produzidos a partir do material B estão sujeitos às condições e restrições encontradas nos ensaios de migração global para os grupos de alimentos listados acima.

2.1.2 Testes de migração específica

Nos ensaios de migração específica verificou-se a migração de isocianatos (TDI e MDI mediante o aglutinante PU) e de AAPs.

a) Isocianatos

Se a cura do aglutinante não for eficiente, a quantidade de isocianato que fica livre é maior uma vez que a reação não foi completa e existe isocianato e poliól que não reagiram para dar origem ao poliuretano. De forma a quantificar isocianatos livre que potencialmente poderia existir nos materiais, procedeu-se á análise do TDI de acordo com a norma EN 13130-8 (96). Para o material A, os resultados da quantificação de TDI estão representados na Tabela 10. Apenas uma das amostras apresenta teores de TDI livres superiores ao limite de quantificação do método (0,05 mg/kg). A amostra A3 (0,131 mg/kg) é aquela que tinha mais fatores do terceiro nível, ou seja, os tempos de mistura, cura, estabilização e a quantidade de água tinham valores cerca de 3x superiores ao normal utilizado. O facto de esta ser a única amostra com valor detetável de TDI livre pode indicar que estas condições mais agressivas não são as condições pretendidas para a cura eficiente do aglutinante. A amostra A1 que tinha todos os fatores com o nível 1, ou seja, que nenhum dos parâmetros estava a variar (eram todos iguais aos utilizados na formulação padrão) obteve um resultado abaixo do nível de quantificação. Isto significa que apenas a substituição do aglutinante por um que fosse apropriado ao contacto com alimentos foi suficiente para tornar os níveis de TDI livre nos materiais abaixo do limite legal regulamentado (1 mg/kg). Assim, no que respeita aos limites de isocianato livre após a cura, o material A cumpre a legislação em vigor para materiais para contacto com alimentos. A variação dos parâmetros praticamente não influenciou a quantidade de TDI livre, logo também não afetou significativamente a cura do aglutinante, exceto na amostra A3 que tinha condições de produção mais drásticas relativamente às outras amostras.

Tabela 10 – Quantidade de TDI extraída por kg de cada uma das nove amostras testadas do material A.

Amostra	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9
[TDI] mg/kg	<0,05*	<0,05*	0,131	<0,05*	<0,05*	<0,05*	<0,05*	<0,05*	<0,05*

*Limite de quantificação

Para o material A foi ainda realizada a quantificação do isocianato MDI em amostras nas quais se utilizou um aglutinante de base MDI. A utilização de um aglutinante de base MDI justificou-se pela exigência de alguns clientes da empresa de que os materiais para contacto com alimentos não fossem produzidos com recurso a aglomerantes TDI. A maior volatilidade e perigosidade do TDI para as vias respiratórias leva a que alguns mercados não permitam a sua utilização. Para a quantificação de MDI foi seguido o mesmo procedimento utilizado para a quantificação de TDI. Também neste caso, o aglutinante utilizado era certificado para o contacto com alimentos segundo informação do fornecedor. Esta informação foi confirmada nos ensaios de quantificação de MDI na amostra do material A, onde se encontrou um valor também inferior ao limite de quantificação ($<0,024$ mg/kg de material). Só foi utilizado o material A para testar o aglutinante MDI uma vez que o cliente em questão estava apenas interessado nas tapadeiras que são um artigo produzido com o material A.

Para o material B foi realizada uma matriz de *Taguchi* L4, em vez da L9 utilizada para o material A uma vez que neste caso apenas se variaram 3 fatores (a 3 níveis): tempo de mistura, tempo de estabilização e quantidade de água (Tabela 7). As amostras do material B foram produzidas com o aglutinante de base TDI utilizado para as amostras do material A. Mais uma vez, as quantidades de TDI que se obtiveram estavam todas abaixo do limite de quantificação ($<0,05$ mg/kg) (Tabela 11). Tendo em conta que o método utilizado para a cura do aglutinante foi diferente entre os dois materiais, pode-se concluir que o recurso ao método de cura do material B (alta frequência por micro-ondas) não influencia a cura do aglutinante em relação ao método utilizado na cura do material A (cura convencional em estufa). Tal como aconteceu com o material A, as variações de diferentes níveis dos fatores testados (tempo de mistura, estabilização e quantidade de água) não influenciou a quantidade de TDI livre no material final. Deste modo, os teores de TDI livre no material B também está de acordo com o Regulamento 10/2011 (83) (< 10 mg/kg de material).

Tabela 11 - Quantidade de TDI extraída por kg de cada uma das quatro amostras testadas do material B.

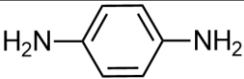
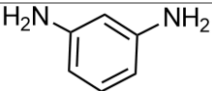
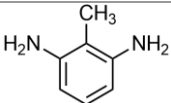
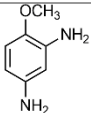
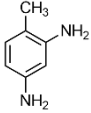
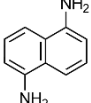
Amostra	[TDI] mg/kg
B1	$<0,05^*$
B2	$<0,05^*$
B3	$<0,05^*$
B4	$<0,05^*$

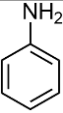
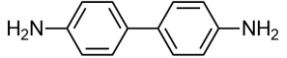
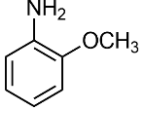
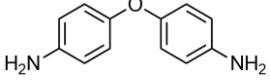
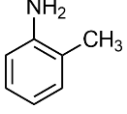
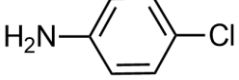
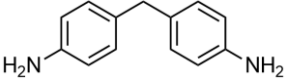
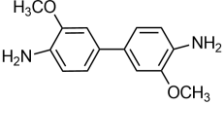
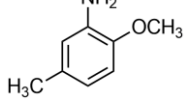
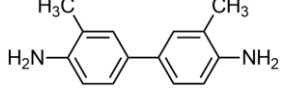
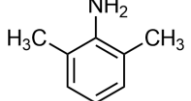
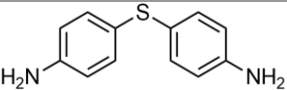
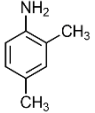
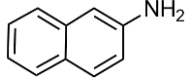
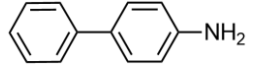
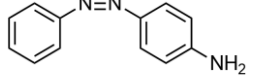
*Limite de quantificação

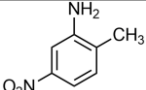
b) Aminas aromáticas primárias (AAPs)

Em concordância com os resultados obtidos na quantificação do TDI estão também os resultados das AAPs. Nestas, também se verificaram valores inferiores ao limite de deteção ($< 0,002 \mu\text{g/kg}$ de simulador ácido acético 3%). Na Tabela 12 estão listadas as AAPs que foram identificadas por HPLC-MS-MS em ambos os materiais aglomerados de cortiça testados (material A e material B), embora a quantificação se encontra-se abaixo do limite. A quantidade total de AAPs encontradas em cada um dos materiais ($< 0,048 \times 10^{-3} \text{ mg/kg}$) foi inferior ao limite máximo regulamentado de $0,01 \text{ mg/kg}$ de simulador ácido acético 3%, de forma que ambos os materiais estão de acordo com a Regulamentação Europeia para as AAPs. Uma vez que o TDI livre dos materiais se encontrava em níveis bastante baixos, era de esperar que os níveis de AAPs também estivessem bastante baixos o que acabou por se verificar. Se a quantidade de TDI livre é residual, não existe muito TDI disponível para reagir (em parte com a água), de forma que a quantidade de AAPs daí produzidas será também residual.

Tabela 12 – Lista de todas as AAPs encontradas no ensaio de migração específica destes compostos, e respetivo valor de quantificação obtido para os materiais A e B.

Estrutura	Amina aromática primária (AAP)	Material A	Material B
	<i>p</i> -Fenilenodiamina	<0.002	<0.002
	<i>m</i> -Fenilenodiamina	<0.002	<0.002
	2,6-Toluenodiamina	<0.002	<0.002
	4-Metoxi- <i>m</i> -fenilenodiamina	<0.002	<0.002
	2,4-Toluenodiamina	<0.002	<0.002
	1,5-Diaminonaftaleno	<0.002	<0.002

	Anilina	<0.002	<0.002
	Benzidina	<0.002	<0.002
	<i>o</i> -Anisidina	<0.002	<0.002
	4,4-Diaminodifenileter	<0.002	<0.002
	<i>o</i> -Toluidina	<0.002	<0.002
	4-Cloroanilina	<0.002	<0.002
	4,4-Metilenodianilina	<0.002	<0.002
	<i>o</i> -Dianisidina	<0.002	<0.002
	2-metoxi-5 Metilanilina	<0.002	<0.002
	3,3-Dimetilbenzidina	<0.002	<0.002
	2,6-Dimetilanilina	<0.002	<0.002
	4,4-Tioanilina	<0.002	<0.002
	2,4-Dimetilanilina	<0.002	<0.002
	2-Naftilamina	<0.002	<0.002
	4-Aminobifenil	<0.002	<0.002
	4-Aminoazobenzeno	<0.002	<0.002

	5-Nitro- <i>o</i> -toluidina	<0.002	<0.002
TOTAL		<0,048	<0,048

Os testes para a quantificação das AAPs foram realizados no produto final, ou seja, nos materiais aglomerados e depois do processo de cura e estabilização (tal como os ensaios de quantificação de isocianatos). Assim, as AAPs encontradas (Tabela 12) podem ser provenientes da cortiça ou do aglutinante utilizado. No entanto, a natureza aromática e a estrutura das AAPs identificadas nos materiais fazem crer que estas serão provenientes dos isocianatos do aglutinante, nomeadamente do TDI que ao reagir com a água pode originar estas estruturas. Os compostos em estudo (isocianatos e aminas) foram precisamente seleccionados para serem quantificados por serem suscetíveis de existirem livres no produto final, devido à natureza do aglutinante utilizado, e, ao mesmo tempo, pertencerem à lista de substâncias perigosas da regulamentação Europeia, mesmo utilizando um aglutinante que pode ser utilizado para o contacto com alimentos (segundo informação do fornecedor). Deste modo, também relativamente às AAPs, os materiais A e B estão de acordo com a regulamentação Europeia para o contacto direto com alimentos.

2.1.3 Análise sensorial

Os ensaios de análise sensorial foram realizados em ambos os materiais durante 48h a 23°C com dois simuladores: água e chocolate. Para além dos simuladores avaliou-se ainda o odor inerente do material, ou seja, sem a intervenção de qualquer agente externo apenas o material propriamente dito, sendo este realizado durante 24h a 23°C. Os resultados obtidos (Tabela 13) mostraram-se em conformidade com a legislação em vigor (avaliação inferior a 2,5 valores) quer para os testes de odor como para os testes de sabor. O valor mais elevado atribuído foi de 2 (alteração suave), numa escala de 0-4 valores, ao odor com chocolate, simulador representativo de alimentos gordurosos, e o odor inerente. Por outro lado, a avaliação de alteração de sabor foi de 0 para ambos os materiais e simuladores. Tal como nos testes de migração global, a avaliação da análise sensorial deve resultar do comportamento da cortiça propriamente dita, e não do aglutinante utilizado, uma vez que a libertação de substâncias da cortiça, que migram para o simulador,

nomeadamente as substâncias também consideradas na migração global, podem alterar as suas propriedades organoléticas.

Não se verificam diferenças entre os resultados dos dois materiais. Isto significa que o tamanho do grão não influenciou a análise sensorial, assim como a quantidade de cortiça que não foi suficiente para provocar um aumento da alteração de odor/sabor. O material B, mesmo tendo uma granulometria bastante inferior de cortiça e uma densidade superior, igualou a avaliação sensorial do material A.

Tabela 13 – Avaliação quantitativa média dos avaliadores da análise sensorial dos materiais A e B numa escala 0-4.

	Parâmetro	Material A	Material B
Odor	Inerente	2,0	2,0
	Água	1,0	1,0
	Chocolate	2,0	2,0
Sabor	Água	0,0	0,0
	Chocolate	0,0	0,0

2.1.4 Metais pesados

A quantificação de metais pesados foi realizada nos materiais aglomerados de cortiça por absorção atómica (AAS). Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 14. Para ambos os materiais não foi excedida a quantidade máxima permitida de metais pesados para materiais para contacto com alimentos (de 100 ppm), segundo a regulamentação em vigor. Foram apenas quantificados o chumbo, cádmio, crómio e mercúrio, uma vez que, segundo a legislação Europeia, estes quatro elementos têm de ser monitorizados em materiais para o contacto com alimentos. O chumbo e o mercúrio encontravam-se abaixo do limite de quantificação e deteção, respetivamente. Apenas o cádmio e o crómio foram detetados em valores quantificáveis. No entanto, para todos os metais analisados o resultado foi consideravelmente baixo. Nos aglomerados de cortiça, os metais pesados advêm da cortiça propriamente dita e não do aglutinante, devido às suas características que a tornam um bom adsorvente. Por outro lado, a informação constante da ficha de segurança e da ficha técnica do aglutinante não indicavam a presença de metais pesados na sua constituição, daí que seja improvável estes sejam provenientes do aglutinante.

Tabela 14 – Concentração dos metais pesados Chumbo (Pb), Cádmio (Cd), Crómio (Cr) e Mercúrio (Hg), em mg/kg de material.

Metais pesados	Material A	Material B
Chumbo	< 0,061*	< 0,061*
Cádmio	0,022	0,033
Crómio	0,054	0,392
Mercúrio	< 0,005 **	< 0,005 **

*Limite de quantificação

** Limite de deteção

2.2 Material A com revestimento de parafina

No material com o revestimento de parafina foram realizados apenas testes de migração global e análise sensorial para a verificação dos requisitos para contacto com alimentos. O revestimento de parafina, sendo aplicado na superfície do material, irá estar em contacto direto com os alimentos. Ao contrário dos materiais quando não têm qualquer tipo de revestimento (como o material A e B anteriores), em que o próprio aglomerado é que está em contacto direto, neste caso é a parafina que cumpre essa função e por esse motivo não se realizaram os testes de migração específica para isocianatos e AAPs nem os testes de metais pesados. A parafina utilizada tem uma composição 100% hidrocarbonetos que não constam da lista de substâncias perigosas da regulamentação Europeia para o contacto com alimentos, daí que não seja necessária a realização de testes de migração específica nem de metais pesados.

2.2.1 Ensaios de migração global

Os ensaios de migração global para o material A com revestimento de parafina foi realizado nas mesmas condições que os anteriores, ou seja, durante 2h a 40°C e com os simuladores etanol 10%, ácido acético 3%, etanol 95% e isooctano. Os resultados encontram-se na Tabela 15. Para os simuladores etanol 10% e ácido acético 3% os valores de migração global encontravam-se dentro do limite de 10 mg/kg, embora tenham praticamente duplicado em comparação com os resultados de migração global dos materiais A e B não revestidos. No entanto, para os simuladores etanol 95% e isooctano os resultados foram ainda mais desfavoráveis uma vez que o limite máximo permitido foi

ultrapassado. Para estes simuladores os valores obtidos têm de ser divididos por 3 para se encontrarem dentro do limite da regulamentação. Ou seja, é necessário aplicar um fator de redução de gorduras de X/3. Isto significa que as limitações de aplicação do material com revestimento de parafina serão muitas: o material não pode estar em contacto com alimentos que não contenham qualquer tipo de redução (X), nem com os que contenham fatores de redução de X/2 que constituem a maioria dos alimentos listados (Anexo I).

Tabela 15 - Quantidade global de substâncias que migra por área de material testado (mg/dm²) para o material A com revestimento de parafina.

Material A revestido com parafina		Limite (mg/dm²)
Etanol 10%	5,2	10
Ácido acético 3%	8,4	10
Isooctano*	1,9	10
Etanol 95%*	26,2	10

* Simuladores que substituem o simulador D2 (óleo vegetal), representativos de alimentos gordos.

Uma vez que as limitações de aplicação do material revestido com parafina eram superiores às permissões de utilização, procede-se a uma avaliação do material pela positiva, ou seja, listaram-se os casos em que o material pode estar em contacto direto com os alimentos ao invés de referir os alimentos proibidos. Os alimentos com os quais os materiais aglomerados de cortiça podem estar em contacto direto são:

02.05 – Produtos de padaria, pastelaria ou da indústria de bolachas e biscoitos, secos.

02.06 – Produtos de padaria e pastelaria, massas, frescos.

03.01 – Chocolates, produtos envolvidos com chocolate, sucedâneos e produtos envolvidos com sucedâneos.

03.02 A.I – Produtos de confeitaria: em forma sólidas, que apresentam matérias gordas à superfície.

06.01 A – Peixes: frescos, refrigerados, transformados, salgados ou fumados.

06.03 A – Carnes de todas as espécies zoológicas: frescas, refrigeradas, salgadas, fumadas

06.03 B – Produtos à base de carne transformados (enchidos), ou sob a forma de pastas ou cremes.

06.04 – Conservas de carne: em meio gorduroso, oleoso ou aquoso.

07.04 A – Queijos inteiros, com crosta não comestível.

07.04 B – Queijo natural, sem crosta ou com crosta comestível e queijo para fundir.

07.04 C – Queijo transformado (de pasta mole ou semelhantes).

08.02 A – Alimentos fritos ou assados: batatas fritas, fritos e produtos semelhantes.

08.02 B – Alimentos fritos ou assados: de origem animal.

08.03 AI – Preparados para sopas, caldos ou molhos, na forma líquida, sólida ou em pó; preparados alimentares compostos homogeneizados em pó ou secos de carácter gorduroso.

08.06 A – Sandes, tostas, pizzas e outros semelhantes contendo qualquer tipo de alimento que apresentam matérias gordas à superfície.

08.08 A – Alimentos secos que apresentam matérias gordas à superfície.

A parafina que reveste o material, quando em contacto com os solventes nas condições de tempo de temperatura testadas, liberta substâncias que ultrapassam o limite de migração. Mesmo não se tratando de substâncias perigosas (uma vez que a parafina é de grau alimentar e farmacêutico), a quantidade de substâncias que passam para o alimento não pode ultrapassar o limite. Devido à sua composição de hidrocarbonetos a parafina vai se perdendo do material e migra para o simulador, em especial para o etanol 95% e o isooctano. Esta migração da parafina para o simulador/alimento restringe bastante a aplicabilidade dos materiais em contacto com alimentos. A utilização de um revestimento com um carácter mais permanente é essencial para se conseguirem resultados mais promissores nos ensaios de migração global dos materiais revestidos.

2.2.2 Análise sensorial

Na análise sensorial o material A com revestimento de parafina teve um comportamento semelhante aos materiais sem revestimento, sendo que a avaliação máxima atribuído foi de 2 valores em 4 (Tabela 16). O revestimento de parafina (mesmo sendo uma parafina com classificação de grau alimentar) afetou a organolética dos materiais aglomerados de cortiça, embora o limite máximo de 2,5 valores não tenha sido excedido. Os resultados da análise sensorial do material A com revestimento e dos materiais sem revestimento foram bastante semelhantes. De qualquer modo, o limite de 2,5 não foi ultrapassado com nenhum dos simuladores nem no teste do odor inerente.

Tabela 16 - Avaliação quantitativa média dos avaliadores da análise sensorial do material A com revestimento de parafina, numa escala 0-4.

		Material A revestido com parafina
Odor	Parâmetro	
	Inerente	2,0
	Água	1,0
Sabor	Chocolate	2,0
	Água	1,0
	Chocolate	0,0

Na Tabela 17 encontra-se representado o resumo dos resultados obtidos para os três materiais estudados: material A (com uma granulometria maior 2-6 mm), material B (com uma granulometria inferior 0,5-1 mm) e material A com revestimento de parafina. Os ensaios de migração global foram aqueles em que os resultados não se apresentaram tão promissores levando a limitações de utilização de dois dos materiais. Apenas o material A está certificado para o contacto com todo o tipo de alimentos.

Tabela 17 – Resumo dos resultados obtidos no processo de certificação dos materiais A, B e com revestimento de parafina para o contacto com alimentos

TESTE	MATERIAL A	MATERIAL B	MATERIAL A com PARAFINA
Ensaio mecânicos	OK	OK	-
Migração global	OK	Exceto alimentos gordurosos	Limitado a alimentos secos ou frescos
• Fator de redução	-	X/2	X/3
• Condições de teste	2h de contacto com o simulador a 40°C		
• Condições de utilização	Temperatura ambiente Entre 1 a 2h de contacto contínuo Uso repetido		
Migração específica	OK	OK	-
Análise sensorial	OK	OK	OK
Metais pesados	OK	OK	-

Conclusão

Neste capítulo são apresentadas as principais conclusões deste trabalho. De forma a tentar atingir o objetivo deste trabalho, foram seguidas duas abordagens: a primeira passou pela alteração do aglutinante utilizado na produção dos materiais, passando a ser utilizado um apropriado para o contacto com alimentos; e a segunda baseou-se em variações em diferentes passos do processo tradicional de produção de um aglomerado. No material A com o revestimento de parafina, foi ainda tido o cuidado de que a parafina utilizada fosse de grau alimentar de forma a tentar atingir o melhor resultado possível.

Para a caracterização dos materiais recorreu-se a ensaios mecânicos. Ambos os materiais se apresentaram dentro das especificações estabelecidas pela empresa tendo em conta as suas aplicações. A alteração do aglutinante nos dois materiais testados levou a alterações nas respostas dos materiais aos testes de tensão de rutura, compressão e recuperação e densidade, especialmente em condições de aglomeração mais agressivas, comparativamente com amostras controlo produzidas a partir de materiais com as condições de aglomeração normalmente utilizadas. Aos dois novos materiais, desenvolvidos neste projeto, foram atribuídas especificações mediante o comportamento de cada um nos testes mecânicos a que foram submetidos.

Para a verificação dos requisitos para o contacto com alimentos os materiais foram sujeitos aos testes exigidos pela Comissão Europeia para esse efeito. O material A (que possuía uma granulometria maior) foi o que obteve resultados mais promissores no que respeita aos ensaios de migração global. Em todos os simuladores este material não ultrapassou o limite máximo permitido de substâncias migrantes sendo por isso possível de ser utilizado em contacto com todo o tipo de alimentos em condições de: temperatura ambiente, curtos períodos de tempo (de 1h a 2h) e uso repetido (uma vez que o ensaio decorreu durante 2h a 40°C). Já o material B (com uma granulometria inferior) ultrapassou o limite de 10 mg/dm² com os simuladores etanol 95% e isooctano (que substituem o simulador “óleo vegetal”). Deste modo, este material embora possa estar em contacto com alimentos está sujeito a algumas limitações de utilização, especialmente com alimentos que contenham gorduras (fator de redução de gorduras de X/2). As condições de utilização do material B são as mesmas do material A uma vez que as condições de teste foram também as mesmas. Relativamente aos restantes ensaios para verificação dos requisitos para o contacto com alimentos nenhum dos materiais apresentou limitações. Nos ensaios de migração específica (isocianatos e AAP) os resultados encontravam-se maioritariamente

abaixo do limite de quantificação, facto que pode ser compreendido pela utilização de um aglutinante apropriado ao contacto com alimentos. Um resultado semelhante foi obtido na quantificação dos metais pesados Chumbo, Mercúrio, Cádmio e Crómio, uma vez que nos dois primeiros o resultado se encontrava abaixo do limite de quantificação/deteção e a quantidade total destes metais pesados não ultrapassava o limite máximo de 100 ppm.

O material A revestido com parafina não obteve resultados de migração global e análise sensorial tão promissores como desejado. No ensaio de migração global, a quantidade de substâncias migrantes ultrapassou o limite quando em contacto com os simuladores etanol 95% e isooctano. Neste caso, foi necessário aplicar um fator de redução de gorduras de X/3 o que implica grandes limitações na aplicação do material com os alimentos, estando genericamente restrito a alimentos secos e frescos. Na análise sensorial, o material não ultrapassou o limite máximo permitido de 2,5. Assim, o material A com revestimento de parafina pode estar em contacto apenas com os alimentos listados acima, nas condições de temperatura ambiente, curtos períodos de tempo e uso repetido.

Proposta de trabalho futuro

O objetivo do trabalho de “Desenvolvimento de materiais aglomerados de cortiça para o contacto com alimentos” foi cumprido neste projeto uma vez que se conseguiu a certificação de um dos materiais em estudo e ainda dos outros dois, embora com algumas limitações. No entanto, este tema fica ainda com caminhos que podem ser explorados. Embora os materiais estejam certificados para o contacto com alimentos, as metodologias seguidas no processo de certificação baseou-se em normas destinadas aos materiais plásticos, devido à inexistência de normas destinadas a materiais naturais como a cortiça. Assim, futuramente seria interessante o desenvolvimento de trabalho nesta área de forma a harmonizar os testes e metodologias adequadas à cortiça. Um outro tema a explorar é o desenvolvimento de materiais destinados ao mercado americano, que é mais exigente ao nível da natureza dos aglutinantes que podem ser utilizados em materiais para o contacto com alimentos. A aplicação de outro tipo de revestimentos mais eficientes e que conduzam a resultados mais promissores e não se percam após várias utilizações poderá também ser estudada futuramente. Para a continuação destes estudos, foi submetido pela empresa uma candidatura a um projeto P2020 que, se aprovado, permitirá trabalhar nos tópicos aqui referidos e outros relacionados.

Referências

1. Santos CO. Amorim - História de uma família, Volume II. 1^a ed. Asa, editor. 1997. 87-99 p.
2. Corticeira Amorim. Corticeira Amorim - Apresentação [Internet]. 2015 [citado 1 de Junho de 2016]. Obtido de: <http://www.amorim.com/corticeira-amorim/grupo-amorim/apresentacao/>
3. Corticeira Amorim. Amorim Cork Composites [Internet]. 2015 [citado 1 de Junho de 2016]. Obtido de: http://www.amorimcorkcomposites.com/about_us.php
4. Flores MA, Rosa ME, Pereira H. A cortiça. 1^a ed. Técnico IS, editor. IST Press; 2004.
5. Pereira H, Tomé M. Cork Oak. Elsevier. 2004;613–20.
6. Jové P, Olivella M, Cano L. Study of the variability in chemical composition of bark layers of *Quercus suber* L. from different production areas. *BioResources*. 2011;6:1806–15.
7. Costa A, Pereira H, Oliveira A. Variability of radial growth in cork oak adult trees under cork production. *For Ecol Manage*. 2003;175(1-3):239–46.
8. Blanco E, Casado M, Costa M, Escribano R, García M, Génova M, et al. Los bosques ibéricos. Una interpretación geobotánica. Planeta, Barcelona. 1997;572.
9. Lopes MH, Barros AS, Pascoal Neto C, Rutledge D, Delgadillo I, Gil AM. Variability of cork from Portuguese *Quercus suber* studied by solid-state ¹³C-NMR and FTIR spectroscopies. *Biopolymers*. 2001;62(5):268–77.

10. Associação Portuguesa da Cortiça. APCOR [Internet]. 2015 [citado 1 de Outubro de 2015]. Obtido de: <http://www.apcor.pt/>
11. Kim KW, Cho D-H, Kim P-G. Morphology of foliar trichomes of the Chinese cork oak *Quercus variabilis* by electron microscopy and three-dimensional surface profiling. *Microsc Microanal*. 2011;17(3):461–8.
12. Miranda I, Gominho J, Pereira H. Cellular structure and chemical composition of cork from the Chinese cork oak (*Quercus variabilis*). *J Wood Sci*. 2013;59(1):1–9.
13. Corticeira Amorim. Relatório de Sustentabilidade. 2013.
14. Gil L. Environmental, sustainability and ecological aspects of cork products for building. *Ciência Tecnol dos Mater*. 2011;23:87–90.
15. Bugalho MN, Caldeira MC, Pereira JS, Aronson J, Pausas JG. Mediterranean cork oak savannas require human use to sustain biodiversity and ecosystem services. *Front Ecol Environ*. 2011;9(5):278–86.
16. Gil L, Nacional L, Energia D. Environmental, sustainability and ecological aspects of cork products for building. 2011;23:87–90.
17. Quilchano C, Marañón T, Pérez-Ramos IM, Noejovich L, Valladares F, Zavala M a. Patterns and ecological consequences of abiotic heterogeneity in managed cork oak forests of Southern Spain. *Ecol Res*. 2008;23:127–39.
18. Fernandes EM, Correlo VM, Chagas JAM, Mano JF, Reis RL. Cork based composites using polyolefin's as matrix: Morphology and mechanical performance. *Compos Sci Technol*. Elsevier Ltd; 2010;70(16):2310–8.
19. Pintor AMA, Ferreira CIA, Pereira JC, Correia P, Silva SP, Vilar VJP, et al. Use of

- cork powder and granules for the adsorption of pollutants: A review. *Water Res.* 2012;46(10):3152–66.
20. Pereira H. *Cork: Biology, Production and Uses*. 1^a ed. Elsevier, editor. Amesterdam; 2007.
 21. Mano JF. The viscoelastic properties of cork. *J Mater Sci.* 2002;37(2):257–63.
 22. Anjos O, Pereira H, Rosa ME. Effect of quality, porosity and density on the compression properties of cork. *Holz als Roh- und Werkst.* 2008;66(4):295–301.
 23. Silva SP, Sabino MA, Fernandes EM, Correlo VM, Boesel LF, Reis RL. Cork: properties, capabilities and applications. *Int Mater Rev.* 2005;50(6):345–65.
 24. Dehane B, Benrahou A, Bouhraoua R, Hamani FZ, Belhoucine L. Chemical composition of Algerian cork according the origin and the quality. 2014;1:17–25.
 25. Pereira H. Variability of the chemical composition of cork. *BioResources.* 2013;8(2):2246–56.
 26. Caldas E, Cadahía E, Garcia-Vallejo, M.C., González-Adrados, J.R. Chemical characterization of reproduction cork from Spanish *Quercus suber*. *J Wood Chem Technol.* 1998;18(4):447–69.
 27. Chubar N, Carvalho JR, Correia MJN. Heavy metals biosorption on cork biomass: effect of the pre-treatment. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp.* 2004;238(1-3):51–8.
 28. Santos SAO, Villaverde JJ, Sousa AF, Coelho JFJ, Neto CP, Silvestre AJD. Phenolic composition and antioxidant activity of industrial cork by-products. *Ind Crops Prod.* Elsevier B.V.; 2013;47:262–9.

29. Lopes MH, Gil AM, Silvestre AJD, Neto CP. Composition of suberin extracted upon gradual alkaline methanolysis of *Quercus suber* L. Cork. J Agric Food Chem. 2000;48(2):383–91.
30. Ranathunge K, Schreiber L, Franke R. Suberin research in the genomics era—New interest for an old polymer. Plant Sci. Elsevier Ireland Ltd; 2011;180(3):399–413.
31. Ferreira R, Garcia H, Sousa AF, Freire CSR, Silvestre AJD, Rebelo LPN, et al. Isolation of suberin from birch outer bark and cork using ionic liquids: A new source of macromonomers. Ind Crops Prod. Elsevier B.V.; 2013;44:520–7.
32. Santos Bento MF, Pereira H, Cunha M. Á, Moutinho AM. MC, van den Berg K. J, Boon J. J. Study of variability of suberin composition in cork from *Quercus suber* L. using thermally assisted transmethylation GC-MS. J Anal Appl Pyrolysis. 2001;57(1):45–55.
33. Graça J, Santos S. Suberin: a biopolyester of plants’ skin. Macromol Biosci. 2007;7:128–35.
34. Kolattukudy P. Biopolyester membranes of plants: Cutin and suberin. Science (80-). 1980;208:990–1000.
35. Graça J, Schreiber L, Rodrigues J, Pereira H. Glycerol and glyceryl esters of ω -hydroxyacids in cutins. Phytochemistry. 2002;61(2):205–15.
36. Gandini A, Pascoal Neto C, Silvestre AJD. Suberin: A promising renewable resource for novel macromolecular materials. Prog Polym Sci. 2006;31(10):878–92.
37. Güvenatam B, Heeres EHJ, Pidko EA, Hensen EJM. Decomposition of lignin model compounds by Lewis acid catalysts in water and ethanol. "Journal Mol Catal A

Chem. Elsevier B.V.; 2015;410:89–99.

38. Floch A, Jourdes M, Teissedre P. Polysaccharides and lignin from oak wood used in cooperage: Composition, interest, assays. *Carbohydr Res. Elsevier Ltd*; 2015;417:94–102.
39. Fernandes EM, Aroso IM, Mano JF, Covas JA, Reis RL. Functionalized cork-polymer composites (CPC) by reactive extrusion using suberin and lignin from cork as coupling agents. *Compos PART B. Elsevier Ltd*; 2014;67:371–80.
40. Rocha SM, Coimbra M a., Delgadillo I. Occurrence of furfuraldehydes during the processing of *Quercus suber* L. cork. Simultaneous determination of furfural, 5-hydroxymethylfurfural and 5-methylfurfural and their relation with cork polysaccharides. *Carbohydr Polym.* 2004;56:287–93.
41. Santos S a O, Pinto PCRO, Silvestre AJD, Neto CP. Chemical composition and antioxidant activity of phenolic extracts of cork from *Quercus suber* L. *Ind Crops Prod.* 2010;31(3):521–6.
42. Sousa AF, Pinto PCRO, Silvestre AJD, Neto CP. Triterpenic and other lipophilic components from industrial cork byproducts. *J Agric Food Chem.* 2006;54(18):6888–93.
43. Coquet C, Ferré E, Peyronel D, Dal Farra C, Farnet AM. Identification of new molecules extracted from *Quercus suber* L. cork. *Comptes Rendus - Biol. Elsevier Masson SAS*; 2008;331(11):853–8.
44. Touati R, Santos SAO, Rocha SM, Belhamel K, Silvestre AJD. The potential of cork from *Quercus suber* L. grown in Algeria as a source of bioactive lipophilic and phenolic compounds. *Ind Crops Prod. Elsevier B.V.*; 2015;76:936–45.

45. Conde E, Cadahía E, García-Vallejo MC. Low Molecular Weight Polyphenols in Cork of *Quercus suber*. *J Agric Food Chem*. 1997;45(7):2695–700.
46. Fernandes A, Sousa A, Mateus N, Cabral M, de Freitas V. Analysis of phenolic compounds in cork from *Quercus suber* L. by HPLC-DAD/ESI-MS. *Food Chem*. 2011;125(4):1398–405.
47. Castola V, Marongiu B, Bighelli A, Floris C, Lai A, Casanova J. Extractives of cork (*Quercus suber* L.): Chemical composition of dichloromethane and supercritical CO₂ extracts. *Ind Crops Prod*. 2005;21(1):65–9.
48. Grob K. The future of simulants in compliance testing regarding the migration from food contact materials into food. *Food Control*. 2008;19(3):263–8.
49. Galotto MJ, Guarda A. Suitability of alternative fatty food simulants to study the effect of thermal and microwave heating on overall migration of plastic packaging. *Packag Technol Sci*. 2004;17(4):219–23.
50. Varea S, García-Vallejo M, Cadahía E, Simón FB de. Polyphenols susceptible to migrate from cork stoppers to wine. *Eur Food Res Technol*. 2001;213(1):56–61.
51. Gil L. Cork Composites: A Review. *Materials (Basel)*. 2009;2(3):776–89.
52. Mano JF. Creep-recovery behaviour of cork. *Mater Lett*. 2007;61(11-12):2473–7.
53. Mir a., Bezzazi B, Zitoune R, Collombet F. Study of mechanical and hygrothermal properties of agglomerated cork. *Mechanika*. 2012;18(1):40–5.
54. Pais R. Deformation and fracture of cork in tension. 1991;26:341–8.

55. Şen A, Van Den Bulcke J, Defoirdt N, Van Acker J, Pereira H. Thermal behaviour of cork and cork components. *Thermochim Acta*. 2014;582:94–100.
56. Anjos O, Rodrigues C, Morais J, Pereira H. Effect of density on the compression behaviour of cork. *Mater Des*. 2014;53:1089–96.
57. Rives J, Fernandez-Rodriguez I, Rieradevall J, Gabarrell X. Integrated environmental analysis of the main cork products in southern Europe (Catalonia - Spain). *J Clean Prod*. Elsevier Ltd; 2013;51:289–98.
58. Rives J, Fernández-Rodríguez I, Rieradevall J, Gabarrell X. Environmental analysis of the production of champagne cork stoppers. *J Clean Prod*. Elsevier Ltd; 2012;25:1–13.
59. Jiang G, Liu J, Zhou Q. Search for the Contamination Source of Butyltin Compounds in Wine: Agglomerated Cork Stoppers. *Environ Sci Technol*. 2004;38:4349–52.
60. Fernandes EM, Correlo VM, Chagas JAM, Mano JF, Reis RL. Properties of new cork–polymer composites: Advantages and drawbacks as compared with commercially available fibreboard materials. *Compos Struct*. Elsevier Ltd; 2011;93(12):3120–9.
61. Moreira L, Costa V a. F, Neto da Silva F. Effect of moisture content on curing kinetics of agglomerate cork. *Mater Des*. Elsevier Ltd; 2015;82:1–5.
62. Athenstädt B, Fünfroeken M, Schmidt TC. Migrating components in a polyurethane laminating adhesive identified using gas chromatography/mass spectrometry. *Rapid Commun Mass Spectrom*. 2012;26(16):1810–6.
63. Guo J, He Y, Xie D, Zhang X. Process investigating and modelling for the self-

- polymerization of toluene diisocyanate (TDI)-based polyurethane prepolymer. *J Mater Sci.* 2015;50(17):5844–55.
64. Lau O-W, Wong S-K. Contamination in food from packaging material. *J Chromatogr A.* 2000;882(1-2):255–70.
65. Cherif Lahimer M, Ayed N, Horriche J, Belgaied S. Characterization of plastic packaging additives: Food contact, stability and toxicity. *Arab J Chem.* King Saud University; 2013;
66. Coltro L, Pitta JB, da Costa PA, Fávaro Perez MÂ, de Araújo VA, Rodrigues R. Migration of conventional and new plasticizers from PVC films into food simulants: A comparative study. *Food Control.* Elsevier Ltd; 2014;44:118–29.
67. Gil L. New Cork-Based Materials and Applications. *Materials (Basel).* 2015;8(2):625–37.
68. Sargianis J, Kim H, Suhr J. Natural Cork Agglomerate Employed as an Environmentally Friendly Solution for Quiet Sandwich Composites. *Sci Rep.* 2012;2:1–6.
69. Silva JM, Gamboa P V, Nunes C, Paulo L, Franco N. Cork : Is It a Good Material for Aerospace Structures ? 2011;(April):1–11.
70. Sanchez-Saez S, Barbero E, Cirne J. Experimental study of agglomerated-cork-cored structures subjected to ballistic impacts. *Mater Lett.* Elsevier B.V.; 2011;65(14):2152–4.
71. Reis L, Silva A. Mechanical behavior of sandwich structures using natural cork agglomerates as core materials. *J Sandw Struct Mater.* 2009;11(6):487–500.

72. Moreira R, Melo F De, Rodrigues J. Static and dynamic characterization of composition cork for sandwich beam cores. *J Mater Sci*. 2010;45(12):3350–66.
73. European Food Safety Authority [Internet]. 2011 [citado 1 de Abril de 2016]. Obtido de: www.efsa.europa.eu
74. Llorens A, Lloret E, Picouet P a., Trbojevich R, Fernandez A. Metallic-based micro and nanocomposites in food contact materials and active food packaging. *Trends Food Sci Technol*. 2012;24(1):19–29.
75. Fátima Poças M, Hogg T. Exposure assessment of chemicals from packaging materials in foods: a review. *Trends Food Sci Technol*. 2007;18(4):219–30.
76. Vitrac O, Leblanc J-C. Consumer exposure to substances in plastic packaging. I. Assessment of the contribution of styrene from yogurt pots. *Food Addit Contam*. 2007;24(2):194–215.
77. Parlamento Europeu. Regulamento (CE) N° 1935/2004 do Parlamento Europeu e do Conselho, de 27 de Outubro de 2004, relativo aos materiais e objectos destinados a entrar em contacto com os alimentos. *J Of da União Eur*. 2004;4–17.
78. Triantafyllou VI, Akrida-demertzi K, Demertzis PG. A study on the migration of organic pollutants from recycled paperboard packaging materials to solid food matrices. *Food Chem*. 2007;101:1759–68.
79. Rijk R, Veraart R. Global legislation for food contact materials. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.; 2010. 30-40 p.
80. Arvanitoyannis IS, Bosnea L. Migration of substances from food packaging materials to foods. *Food Sci Nutr*. 2004;44(2):63–76.

81. Europeu P. Diretiva 94/62/CE do Parlamento Europeu e do Conselho de 20 de Dezembro de 1994 relativa a embalagens e resíduos de embalagens. 1994;1–8.
82. Begley T, Castle L, Feigenbaum A, Franz R, Hinrichs K, Lickly T, et al. Evaluation of migration models that might be used in support of regulations for food-contact plastics. *Food Addit Contam.* 2005;22(1):73–90.
83. Comissão Europeia. Regulamento (UE) N° 10/2011 da Comissão relativo aos materiais e objectos de matéria plástica destinados a entrar em contacto com os alimentos. *Jounal Of da União Eur.* 2011;1–89.
84. Six T, Feigenbaum A, Riquet AM. Mechanism of migration from agglomerated cork stoppers: I. An electron spin resonance investigation. *J Appl Polym Sci.* 2002;83(12):2644–54.
85. Six T, Feigenbaum A. Mechanism of migration from agglomerated cork stoppers. Part 2: Safety assessment criteria of agglomerated cork stoppers for champagne wine cork producers, for users and for control laboratories. *Food Addit Contam.* 2003;20(10):960–71.
86. Pintor AMA, Martins AG, Souza RS, Vilar VJP, Botelho CMS, Boaventura RAR. Treatment of vegetable oil refinery wastewater by sorption of oil and grease onto regranulated cork - A study in batch and continuous mode. *Chem Eng J. Elsevier B.V.*; 2015;268:92–101.
87. European Commission. Materials and articles in contact with foodstuffs - Plastics - Part 15: Alternative test methods to migration into fatty food simulants by rapid extraction into iso-octane and/or 95 % ethanol. *Eur Stand.*
88. Comissão Europeia. Diretiva 2002/72/CE da Comissão de 6 de Agosto de 2002 relativa aos materiais e objectos de matéria plástica destinados a entrar em contacto

com os géneros alimentícios. 2002;1:1–8.

89. Gagné S, Lesage J, Ostiguy C, Van Tra H. Determination of unreacted 2,4-toluene diisocyanate (2,4TDI) and 2,6-toluene diisocyanate (2,6TDI) in foams at ultratrace level by using HPLC-CIS-MS-MS. *Analyst*. 2003;128(12):1447.
90. Lindberg HK, Korpi A, Santonen T, Säkkinen K, Järvelä M, Tornaеus J, et al. Micronuclei, hemoglobin adducts and respiratory tract irritation in mice after inhalation of toluene diisocyanate (TDI) and 4,4'-methylenediphenyl diisocyanate (MDI). *Mutat Res. Elsevier B.V.*; 2011;723(1):1–10.
91. Pezo D, Fedeli M, Bosetti O, Nerín C. Aromatic amines from polyurethane adhesives in food packaging: the challenge of identification and pattern recognition using Quadrupole-Time of Flight-Mass SpectrometryE. *Anal Chim Acta. Elsevier B.V.*; 2012;756:49–59.
92. Campanella G, Ghaani M, Quetti G, Farris S. On the origin of primary aromatic amines in food packaging materials. *Trends Food Sci Technol. Elsevier Ltd*; 2015;46(1):137–43.
93. Mutsuga M, Yamaguchi M, Kawamura Y. Quantification of isocyanates and amines in polyurethane foams and coated products by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Food Sci Nutr*. 2014;2(2):156–63.
94. Aznar M, Canellas E, Nerín C. Quantitative determination of 22 primary aromatic amines by cation-exchange solid-phase extraction and liquid chromatography-mass spectrometry. *J Chromatogr A*. 2009;1216(27):5176–81.
95. EN 13130. Materials and articles in contact with foodstuffs - Plastics substances subject to limitation: Determination of Primary Aromatic Amines (PAA's) in Food Simulants. *Eur Stand*. 2006;

96. EN 13130-8. Materials and articles in contact with foodstuffs — Plastics substances subject to limitation — Part 8: Determination of isocyanates in plastics. Eur Stand. 2005;
97. Piana ML, Oddo LP, Bentabol A, Bruneau E, Bogdanov S, Declercq CG. Sensory analysis applied to honey: state of the art. *Apidologie*. 2006;37:452–61.
98. Valentin D, Chollet S, Lelivre M, Abdi H. Quick and dirty but still pretty good: A review of new descriptive methods in food science. *Int J Food Sci Technol*. 2012;47(8):1563–78.
99. Duncan SE, Webster JB. Sensory Impacts of Food-Packaging Interactions. 1.^a ed. *Advances in Food and Nutrition Research*. Elsevier Inc.; 2009. 17-64 p.
100. German Institute for Standardization. DIN 10955 - Sensory evaluation - Testing of packaging materials and packaging materials for food. *Packag Stand Comm*. 2004;
101. Jarup L. Hazards of heavy metal contamination. *Br Med Bull*. 2003;68(1):167–82.
102. Balkhair KS, Ashraf MA. Field accumulation risks of heavy metals in a soil and vegetable crop irrigated with sewage water in western region of Saudi Arabia. *Saudi J Biol Sci*. King Saud University; 2015;23(1):S32–44.
103. López-Mesas M, Navarrete ER, Carrillo F, Palet C. Bioseparation of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution using cork waste biomass. Modeling and optimization of the parameters of the biosorption step. *Chem Eng J*. 2011;174(1):9–17.
104. ASTM International. ASTM F1315 - Standard Test Method for Density of a Sheet Gasket Material. Em 2014.

105. ASTM International. ASTM F152 - Standard Test Methods for Tension Testing of Nonmetallic Gasket Materials. Em 2009.
106. ASTM International. ASTM F36 - Standard Test Method for Compressibility and Recovery of Gasket Materials. Em 2015.
107. ASTM International. ASTM D545 - Standard Test Methods for Preformed Expansion Joint Fillers for Concrete Construction (Nonextruding and Resilient Types). Em 2014.
108. European Commission. EN 1186-1: Materials and articles in contact with foodstuffs — Plastics — Part 1: Guide to the selection of conditions and test methods for overall migration. Eur Stand. 2002;
109. European Commission. EN 1186-15: Materials and articles in contact with foodstuffs — Plastics — Part 15: Alternative test methods to migration into fatty food simulants by rapid extraction into iso-octane and/or 95 % ethanol. Eur Stand. 2002;
110. European Commission. EN 1186-3 : Materials and articles in contact with foodstuffs — Plastics — Part 3: Test methods for overall migration into aqueous food simulants by total immersion. Eur Stand. 2002;
111. Karna SK, Sahai R. An overview on Taguchi method. Int J Eng Math Sci. 2006;1(2):11–8.
112. Alnafour J, Franz R. A study on the equivalence of olive oil and the EU official substitute test media for migration testing at high temperatures. Food Addit Contam. 1999;16(10):419–31.

Anexos

Anexo I

Excerto do “Regulamento (UE) N° 10/2011 da Comissão relativo aos materiais e objetos de matéria plástica destinados a entrar em contacto com os alimentos”

15.1.2011

PT

Jornal Oficial da União Europeia

L 12/75

ANEXO III

Simuladores alimentares

1. Simuladores alimentares

O quadro 1 apresenta os simuladores alimentares designados para a demonstração da conformidade dos materiais e objectos de matéria plástica que ainda não se encontram em contacto com os alimentos.

Quadro 1

Lista de simuladores alimentares

Simulador alimentar	Abreviatura
Etanol a 10 % (v/v)	Simulador alimentar A
Ácido acético a 3 % (m/v)	Simulador alimentar B
Etanol a 20 % (v/v)	Simulador alimentar C
Etanol a 50 % (v/v)	Simulador alimentar D1
Óleo vegetal (*)	Simulador alimentar D2
Poli (óxido de 2,6-difenil-p-fenileno), granulometria 60-80 mesh, dimensão dos poros 200 nm	Simulador alimentar E

(*) Pode ser qualquer óleo vegetal com a seguinte distribuição em ácidos gordos:

Número de átomos de carbono na cadeia do ácido gordo; grau de insaturação	6-12	14	16	18:0	18:1	18:2	18:3
Composição em ácidos gordos expressa como percentagem (m/m) de ésteres metílicos determinada por cromatografia gasosa	< 1	< 1	1,5-20	< 7	15-85	5-70	< 1,5

L 12/76

PT

Jornal Oficial da União Europeia

15.1.2011

No ensaio de migração para materiais e objectos que ainda não estão em contacto com alimentos, usa-se o simulador alimentar cuja subcoluna da coluna 3 contém uma cruz.

Para as categorias de alimentos em que a cruz na subcoluna D2 é seguida de uma barra oblíqua e de um número, o resultado do ensaio de migração deve ser dividido por este número antes de o comparar com o limite de migração. Este número é o factor de correcção referido no ponto 4.2 do anexo V.

Para a categoria de alimentos 01.04, o simulador alimentar D2 deve ser substituído por etanol a 95 %.

Para as categorias de alimentos em que, na subcoluna B, a cruz é seguida de (*), podem ser omitidos os ensaios do simulador alimentar B se o alimento tiver um pH superior a 4,5.

Para as categorias de alimentos em que, na subcoluna D2, a cruz é seguida de (**), o ensaio no simulador alimentar D2 pode ser omitido se se puder demonstrar por meio de um ensaio adequado que não há contacto de gordura com o material plástico em contacto com os alimentos.

Quadro 2

Atribuição específica de simuladores alimentares a categorias de alimentos

(1)	(2)	(3)					
Número de referência	Descrição dos alimentos	Simuladores alimentares					
		A	B	C	D1	D2	E
01	Bebidas						
01.01	Bebidas não alcoólicas ou bebidas alcoólicas de teor alcoólico igual ou inferior a 6 % vol:						
	A. Bebidas límpidas: Água, sidras, sumos límpidos de frutas ou de produtos hortícolas de teor normal ou concentrados, néctares de frutas, limonadas, xaropes, bebidas amargas (<i>bitters</i>), infusões, café, chá, cervejas, refrigerantes, bebidas energéticas e semelhantes, água aromatizada, extractos líquidos de café		X(*)	X			
	B. Bebidas turvas: Sumos, néctares e refrigerantes contendo polpa de fruta, mostos com polpa de fruta, chocolate líquido		X(*)		X		
01.02	Bebidas alcoólicas de teor alcoólico entre 6 % vol e 20 % vol			X			
01.03	Bebidas alcoólicas de teor alcoólico superior a 20 % e todos os licores à base de natas				X		
01.04	Diversos: álcool etílico não desnaturado		X(*)			Substituir por etanol a 95 %	
02	Cereais, produtos à base de cereais, produtos de padaria, pastelaria ou da indústria de bolachas e biscoitos						
02.01	Amidos e féculas						X
02.02	Cereais, não transformados, expandidos, em flocos (incluindo pipocas, <i>com flakes</i> e semelhantes)						X
02.03	Farinhas e sêmolas de cereais						X
02.04	Massas alimentícias secas, por exemplo, macarrão, esparguete e produtos semelhantes, e massas alimentícias frescas						X
02.05	Produtos de padaria, pastelaria ou da indústria de bolachas e biscoitos, secos:						
	A. Que apresentam matérias gordas à superfície					X/3	
	B. Outros						X
02.06	Produtos de padaria e pastelaria, massas, frescos:						
	A. Que apresentam matérias gordas à superfície					X/3	
	B. Outros						X
03	Chocolate, açúcar e produtos derivados						
	Produtos de confeitaria						
03.01	Chocolates, produtos envolvidos com chocolate, sucedâneos e produtos envolvidos com sucedâneos					X/3	
03.02	Produtos de confeitaria:						
	A. Em forma sólida:						
	I. Que apresentam matérias gordas à superfície					X/3	
	II. Outros						X
	B. Em forma pastosa:						
	I. Que apresentam matérias gordas à superfície					X/2	
	II. Húmidos			X			

03.03	Açúcar e produtos à base de açúcar:						
	A. Na forma sólida: cristalina ou em pó						X
	B. Melaço, xaropes de açúcar, mel e semelhantes	X					
04	Frutas, produtos hortícolas e seus derivados						
04.01	Frutas inteiras, frescas ou refrigeradas, com casca						
04.02	Frutas transformadas:						
	A. Frutas secas ou desidratadas, inteiras, fatiadas, ou na forma de farinha ou de pó						X
	B. Frutas sob a forma de purés, conservas, pastas ou no seu próprio sumo ou em xarope de açúcar (doces, compotas e produtos similares)		X(*)	X			
	C. Frutas conservadas em meio líquido:						
	I. Em meio oleoso					X	
	II. Em meio alcoólico				X		
04.03	Frutas de casca rija (amendoins, castanhas, amêndoas, avelãs, nozes, pinhões e outras):						
	A. Descascadas, secas, em flocos ou em pó						X
	B. Descascadas e torradas						X
	C. Em forma de pasta ou de creme	X				X	
04.04	Produtos hortícolas inteiros, frescos ou refrigerados, com casca						
04.05	Produtos hortícolas transformados:						
	A. Produtos hortícolas secos ou desidratados, inteiros, fatiados, na forma de farinha ou de pó						X
	B. Produtos hortícolas frescos, pelados ou cortados	X					
	C. Produtos hortícolas sob a forma de purés, conservas, pastas ou no seu próprio sumo (incluindo os conservados em vinagre e em salmoura)		X(*)	X			
	D. Produtos hortícolas em conserva:						
	I. Em meio oleoso	X				X	
	II. Em meio alcoólico				X		
05	Gorduras e óleos						
05.01	Gorduras e óleos animais e vegetais, naturais ou preparados (incluindo a manteiga de cacau, a banha e a manteiga fundida)					X	
05.02	Margarina, manteiga e outras matérias gordas constituídas por emulsões de água em óleo					X/2	
06	Produtos de origem animal e ovos						
06.01	Peixes:						
	A. Frescos, refrigerados, transformados, salgados ou fumados, incluindo ovas de peixe	X				X/3(**)	
	B. Conservas de peixe:						
	I. Em meio oleoso	X				X	
	II. Em meio aquoso		X(*)	X			
06.02	Crustáceos e moluscos (incluindo as ostras, os mexilhões e os caracóis)						
	A. Frescos na concha ou carapaça						
	B. Sem concha ou carapaça, transformados, conservados ou cozinhados com concha ou carapaça						
	I. Em meio oleoso	X				X	
	II. Em meio aquoso		X(*)	X			

06.03	Carnes de todas as espécies zoológicas (incluindo as aves de capoeira e a caça):					
	A. Frescas, refrigeradas, salgadas, fumadas	X			X/4 ^(**)	
	B. Produtos à base de carne transformados (presunto, chouriço, toucinho fumado, salsichas e outros) ou sob a forma de pastas ou cremes	X			X/4 ^(**)	
	C. Produtos à base de carne marinados em meio oleoso	X			X	
06.04	Conservas de carne:					
	A. Em meio gorduroso ou oleoso	X			X/3	
	B. Em meio aquoso		X ^(*)		X	
06.05	Ovos inteiros, gemas e claras de ovos:					
	A. Em pó, secos ou congelados					X
	B. Líquidos e cozinhados				X	
07	Produtos lácteos					
07.01	Leite:					
	A. Leite e bebidas lácteas, inteiros, parcialmente desidratados e desnatados ou parcialmente desnatados				X	
	B. Leite em pó, incluindo as fórmulas para lactentes (à base de leite em pó inteiro)					X
07.02	Leite fermentado, tal como o iogurte, o leitelho e produtos similares		X ^(*)		X	
07.03	Natas e natas ácidas		X ^(*)		X	
07.04	Queijos:					
	A. Inteiros, com crosta não comestível					X
	B. Queijo natural, sem crosta ou com crosta comestível (Gouda, Camembert e semelhantes) e queijo para fundir				X/3 ^(**)	
	C. Queijo transformado (queijo de pasta mole, queijo cottage e semelhantes)		X ^(*)		X	
	D. Queijo em conserva:					
	I. Em meio oleoso	X			X	
	II. Em meio aquoso (feta, mozzarella e semelhantes)		X ^(*)		X	
08	Produtos diversos					
08.01	Vinagre		X			
08.02	Alimentos fritos ou assados:					
	A. Batatas fritas, fritos e produtos semelhantes	X			X/5	
	B. De origem animal	X			X/4	
08.03	Preparados para sopas, caldos ou molhos, na forma líquida, sólida ou em pó (extractos, concentrados); preparados alimentares compostos homogeneizados, pratos preparados, incluindo leveduras e levedantes químicos					
	A. Em pó ou secos:					
	I. De carácter gorduroso				X/5	
	II. Outros					X
	B. Em qualquer outra forma que não em pó ou secos:					
	I. De carácter gorduroso	X	X ^(*)		X/3	
	II. Outros		X ^(*)	X		

“Desenvolvimento de materiais de cortiça para contacto com alimentos”

08.04	Molhos:					
	A. De carácter aquoso		X(*)	X		
	B. De carácter gorduroso, designadamente maionese, molhos derivados de maionese, cremes para saladas e outras emulsões do tipo óleo em água, por exemplo, molhos à base de coco	X	X(*)		X	
08.05	Mostardas (com exclusão das mostardas em pó da posição 08.14)	X	X(*)		X/3(**)	
08.06	Sandes, tostas, pizzas e produtos semelhantes contendo qualquer tipo de alimento:					
	A. Que apresentam matérias gordas à superfície	X			X/5	
	B. Outros					X
08.07	Gelados			X		
08.08	Alimentos secos:					
	A. Que apresentam matérias gordas à superfície				X/5	
	B. Outros					X
08.09	Alimentos congelados ou ultracongelados					X
08.10	Extractos concentrados de teor alcoólico igual ou superior a 6 % vol		X(*)		X	
08.11	Cacau:					
	A. Cacau em pó, incluindo cacau magro e cacau fortemente desengordurado					X
	B. Pasta de cacau				X/3	
08.12	Café, mesmo torrado ou descafeinado ou solúvel, sucedâneos de café em granulado ou em pó					X
08.13	Plantas aromáticas e outras plantas, tais como camomila, malva, hortelã, chá, tilia e outras					X
08.14	Especiarias e condimentos no estado natural, tais como canela, cravinho, mostarda em pó, pimenta, baunilha, açafraão, sal e outros					X
08.15	Especiarias e condimentos em meio oleoso, tais como pesto ou pasta de caril				X	